

Caracterización de Materiales Ferroeléctricos en Frecuencias de Microondas

Wilson Henry Gallo Castrillón

Tesis presentada como requisito para optar al título de

Magister en Física Aplicada

Director:

PhD: José Ignacio Marulanda Bernal

Línea de Investigación:

Caracterización de materiales en microondas

Grupo de Investigación de Electromagnetismo Aplicado GEMA

Universidad EAFIT

Escuela de Ciencias

Departamento de Ciencias Físicas

Medellín Colombia

2019

Dedicatoria

A Dios por estar conmigo en cada etapa de mi vida

A Samuel por su presencia en nuestras vidas y traer alegría a nuestro hogar

A Doris mi esposa por su dedicación, confianza y paciencia durante todo este tiempo.

Agradecimientos

Al mi director de tesis, el profesor PhD. José Ignacio Marulanda Bernal, por su experiencia y conocimientos transmitidos los cuales fortalecieron la realización de este proyecto.

Al PhD. Juan Luis Palacio Bedoya, del Laboratorio de Electrónica de la institución Pascual Bravo de la ciudad de Medellín, por su gran ayuda con la fabricación de los circuitos resonadores CPW.

Al ingeniero Efraín Gómez Méndez, por sus valiosos aportes e incondicional ayuda durante el desarrollo de este proyecto, y en general a todo el personal del Laboratorio de Microingeniería del departamento de Ciencias Físicas de la Universidad EAFIT.

A la ingeniera Andrea Murillo Cardona, del Centro de Laboratorios de la institución Instituto Tecnológico Metropolitano ITM de la ciudad de Medellín, por sus aportes y apoyo permanente.

A todo el personal de los laboratorios de Física Aplicada, Instrumentación y Espectroscopía y Laboratorio de Instrumentación Electrónica del departamento de Ciencias Físicas de la Universidad EAFIT.

Resumen

El presente trabajo consiste en la implementación de una técnica de caracterización dieléctrica de materiales cerámicos ferroeléctricos en frecuencias de microondas, esto es, determinar su constante dieléctrica y las pérdidas asociadas a la propagación de ondas electromagnéticas (tangente de pérdidas, $Tan \delta$) con frecuencias hasta los 8.5 GHz.

Como primer paso para la caracterización propuesta debieron obtenerse los materiales ferroeléctricos a analizar. Para esto se exploraron técnicas de pulverización catódica (RF magnetron sputtering) utilizando blancos de Titanato de Bario ($BaTiO_3$) y Titanato de Estroncio ($SrTiO_3$) al 99.99% (fabricante); también fueron exploradas técnicas de solución química (Sol-Gel) de materiales ferroeléctricos depositados mediante spin-coating con tratamiento térmico posterior.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X, (DRX), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).

La técnica de caracterización dieléctrica implementada como parte de este trabajo consiste en depositar el material a ser analizado sobre un circuito resonador *guía de onda coplanar* (CPW, por sus siglas en inglés, *coplanar waveguide*). A partir de la respuesta en frecuencia del resonador recubierto con el material de muestra puede determinarse su constante dieléctrica y su tangente de pérdidas.

Los resultados obtenidos confirman la síntesis de titanato de bario con estructura cúbica, con distribución homogénea sobre las superficies y pocos defectos superficiales sobre sustratos de alúmina metalizada. La caracterización dieléctrica revela una constante dieléctrica relativa $\epsilon_r \approx 20$, resultado bastante promisorio. Sin embargo, la tangente de pérdidas a pesar de no reportar niveles óptimos ($Tan \delta \approx 0.001$), estos se ajustan a resultados reportados en estudios de características similares.

Palabras clave: Caracterización dieléctrica, ferroeléctricos, películas delgadas, guía de onda coplanar (CPW)

Abstract

This dissertation aims at the implementation of a technique of dielectric characterization of ferroelectric ceramic materials at microwave frequencies, to measure dielectric constant and loss tangent associated with the propagation of electromagnetic waves ($\tan \delta$) with frequencies up to 8.5 GHz.

For the characterization of the ferroelectric materials, the coatings were synthesized by spin-coating technique and then a gradual heat treatment was avoided during the drying process. For this, sputtering techniques (RF magnetron sputtering) were explored using Barium Titanate targets (BaTiO_3) and Strontium Titanate (SrTiO_3) at 99.99% (manufacturer); Chemical solution (Sol-Gel) techniques of ferroelectric materials deposited on a metallized alumina substrates.

The films obtained were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

The technique of dielectric characterization implemented as part of this work consists of depositing the material to be analyzed on a coplanar waveguide resonator circuit (CPW). The dielectric constant and its loss tangent can be determined from the frequency response of the resonator coated with the sample material.

The obtained results confirm the synthesis of Barium Titanate with cubic structure, with homogeneous distribution on surfaces and few surface defects on metallized alumina substrates. The dielectric characterization shows a relative dielectric constant $\epsilon_r \approx 20$, a very promising result. However, the tangent of losses despite not reporting optimal levels ($\tan \delta \approx 0.001$), these adjust to results reported in studies of similar characteristics.

Keywords: Dielectric characterization, ferroelectrics, thin films, coplanar waveguide (CPW)

Contenido

Resumen	II
Lista de Figuras	VI
Lista de tablas	VIII
Capítulo 1	IX
1. Introducción	XI
1.2 Investigación en materiales ferroeléctricos	XIII
1.3 Problema de Investigación	XVI
1.4 Justificación	XVI
1.5 Objetivo general	XVII
Capítulo 2	1
2.1 Introducción	2
2.2 Estado del arte en la caracterización de materiales ferroeléctricos	3
2.3 Marco Teórico	6
2.3.1 Ferroelectricidad	6
2.3.2 Óxidos con estructura tipo perovskita	8
2.3.3 Caracterización dieléctrica de materiales	9
2.3.4 Métodos para medir propiedades dieléctricas de los materiales	11
2.3.5 Guía de ondas coplanar CPW	13
2.3.6 Línea de transmisión de micro tira (Microstrip)	16
2.3.7 Atenuación	17
2.3.8 Resonadores en microondas	18
2.3.9 Factor de calidad	19
2.3.10 Resonadores distribuidos	21
2.3.11 Parámetros de impedancia (Z) y admitancia (Y)	21
2.3.12 Parámetros S	23
2.4 Métodos de Deposición de películas delgadas	26
2.4.1 Crecimiento físico de películas delgadas	27
2.4.2 Crecimiento químico de películas delgadas	28
2.4.3 Películas delgadas ferroeléctricas fabricadas por pulverización catódica (Sputtering)	29
2.4.4 Películas delgadas ferroeléctricas fabricadas por deposición de solución química- (CSD) (Método Sol-Gel)	30
2.4.5 Conclusión	32

Capítulo 3	37
3.1 Diseño de las guías de ondas coplanares (CPW)	36
3.2 Diseño del elemento resonador distribuido acoplado en la CPW	38
3.4 Caracterización.....	41
3.4.1 Viscosidad	41
3.4.2 pH.....	42
3.4.3 Microscopia de barrido (SEM).....	43
3.4.5 Microscopio de fuerza atómica (AFM).....	43
3.4.5 Difracción de rayos X (XRD)	43
3.4.6 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	43
3.4.7 Caracterización dieléctrica	44
3.4.8 Curvas de frecuencia de resonancia vs constante dieléctrica relativa ϵ_r	45
Capítulo 4	47
4. Resultados	48
4.1 Fabricación de la guía de ondas coplanares CPW por la técnica de ablación laser	48
4.2 Preparación de los materiales ferroeléctricos.....	49
4.2.1 Procedimiento para la deposición con pulverización catódica (Sputtering) de los compuestos Titanato de Bario (BaTiO₃) y Titanato de Estroncio (SrTiO₃).....	49
4.2.2 Obtención del compuesto Titanato de Bario (BaTiO₃) por medio del proceso de solución química CSD (Sol-Gel)	51
4.2.3 Deposición y sinterizado de películas delgadas de Titanato de Bario (BaTiO₃) sobre sustratos monocristalinos de Alúmina Al₂O₃ y Silicio Si	53
4.2.4 Procedimiento para la deposición y sinterizado de solución química CSD (Sol-Gel) sobre sustratos de Alúmina con metalización de oro.....	54
4.3 Caracterización de los soles	55
4.4 Caracterización de los recubrimientos por magnetron sputtering.....	56
4.4.1 Análisis AFM	56
4.5 Caracterización de recubrimientos de BTO sobre sustratos de vidrio por sol-gel	57
4.5.1 Análisis AFM	57
4.6 Caracterización de recubrimientos de BTO sobre sustratos monocristalinos y alúmina metalizada con oro por sol-gel.....	58
4.6.1 Perfilometría.....	58
4.6.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	60
4.6.3 Análisis estructural.....	63
4.6.4 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	64

4.7 Caracterización dieléctrica de Titanato de Bario (BTO) por el método de guía de ondas coplanar CPW.....	67
4.7.1 Medición resonador CPW+BTO.....	69
Capítulo 5	75
Conclusiones	76
Perspectivas.....	78
Referencias	79
Anexos.....	86

Lista de Figuras

Figura 1. Ciclo de histéresis para un perovskita ideal.....	7
Figura 2. Estructura cúbica perovskita ideal. Cation B es rodeado por 6 aniones de oxígeno en configuración octaédrica. El cation A es rodeado por 12 aniones (Basado en [36]).....	8
Figura 3. Espectro de permitividad dieléctrica en un amplio rango de frecuencias ϵ' y ϵ'' denotan la parte real e imaginaria de la permitividad respectivamente (Basado en [40]).	10
Figura 4. Diagrama de bloques de un Analizador Vectorial de Redes (VNA).	12
Figura 5. Dimensiones estructurales Guía de Onda Coplanar (CPW)	13
Figura 6. Configuración de capacitancia parcial para el CPW en medio de dos sustratos dieléctricos: (a) Dieléctrico y Aire, (b) Aire	13
Figura 7. Estructura de CPW sobre una doble capa de sustrato dieléctrico.....	15
Figura 8. Línea de transmisión de micro tira. (a), Geometría. (b) Líneas de campo eléctricas y magnéticas.....	16
Figura 9. Circuito resonante de elementos distribuidos conectado en serie	18
Figura 10. Circuito resonante de elementos distribuidos conectado en paralelo	19
Figura 11. Resonador $\lambda/2$ CPW	19
Figura 12. Respuesta típica en frecuencia de un resonador paralelo en microondas (Basado en [47]).....	20
Figura 13. Circuito de microondas de N puertos	22
Figura 14. Definición de los parámetros S en el plano de referencia.....	23
Figura 15. Red de dos puertos: Ilustra la onda incidente, reflejada y transmitida.	25
Figura 16. Etapas sucesivas del crecimiento de capas delgadas	27
Figura 17. Tipos de crecimiento en películas delgadas.....	28
Figura 18. Angulo de contacto que forma un líquido con la superficie del sólido.	28
Figura 19. Muestra esquemáticamente un sistema básico de pulverización catódica y el mecanismo de pulverización catódica[56]......	29
Figura 20. Etapas del proceso Sol-Gel	31
Figura 21. Sección transversal de línea de transmisión coplanar CPW.	36
Figura 22. Dependencia de la impedancia característica con la relación a/b	37
Figura 23. Dependencia de la longitud L del elemento resonador en la CPWR para diferentes frecuencias	38
Figura 24. El histograma muestra la longitud óptima para el elemento resonador de la línea de transmisión CPWR.....	39
Figura 25. Frecuencia de resonancia vs pérdidas de inserción $S_{2,1}$. Simulaciones realizadas con CST Studio® para diferentes longitudes (L) del resonador.	39
Figura 26. Frecuencia de resonancia vs pérdidas de inserción $S_{2,1}$, $S_{1,2}$. Simulaciones realizadas con CST Studio® para longitud del resonador ($L=18\text{mm}$)	40
Figura 27. Simulación CPW con CST Studio® para longitud del resonador ($L=18\text{mm}$)	40
Figura 28. Diseño experimental de la CPW	41
Figura 29. Viscosímetro capilar de Ostwald	41
Figura 30. <i>pH meter Metrohm® 827 pH Lab</i>	42
Figura 31. a) Guía de ondas coplanar con ensamble coaxial, b) Analizador vectorial de redes (VNA) con CPW.	44
Figura 32. Trazador de circuitos electrónicos marca LPKF ProtoMats® utilizado para la fabricación de las CPW	48

Figura 33. Substratos de Alúmina (Al_2O_3) con metalización en Oro Au . (a) Virgen, (b) Diseño de varias CPW en CAD (c) Circuitos CPW trazados con Laser Ablation, (d) Imagen SEM, detalle CPW fabricados con Laser Ablation.....	49
Figura 34. Posición de los substratos en el porta substratos	50
Figura 35. Espesor de capa delgada necesaria para recubrir la superficie de la CPW.....	51
Figura 36. Blanco de $BaTiO_3$. (a) Antes de las pruebas de tasa de crecimiento (b) Luego de las pruebas de tasa de crecimiento.	51
Figura 37. Diagrama de flujo del procedimiento experimental y tratamiento térmico desempeñado en la obtención de láminas delgadas de BTO	53
Figura 38. Bordes aislados previo a la deposición Sol-Gel	54
Figura 39. Espesor de películas obtenidas mediante Magnetron Sputtering	56
Figura 40. Sol de BTO logrados con relaciones estequiométricas deducidas a partir de balance de energía.	57
Figura 41. Imágenes de recubrimientos de BTO sobre vidrio, depositados con spin coating. 58	
Figura 42. Imágenes SEM recubrimientos BTO logrados con relaciones estequiométricas deducidas a partir de balance de energía.....	58
Figura 43. Reducción del espesor por tratamiento térmico para películas de titanio depositadas sobre substratos monocristalinos de Si para soluciones con y sin agentes quelantes.[71]	59
Figura 44. Micrografía AFM, medición de espesor de película BTO7-2 sobre alúmina metalizada con oro.	59
Figura 45. Micrografía AFM, efectos de acumulación de material en límites del recubrimiento de BTO7-2 sobre alúmina metalizada con oro.	60
Figura 46. Micrografía SEM del material en volumen $BaTiO_3$ en la muestra BTO7-2	61
Figura 47. Difracción de rayos X a temperatura ambiente para $BaTiO_3$. Los índices de Miller son asignados en correspondencia a una estructura cúbica.	63
Figura 48. Micrografías SEM con su respectivo espectro EDS de la muestra BTO5-2: a) Posición X2, b) Posición X3, c) Posición X5	65
Figura 49. Micrografías SEM con su respectivo espectro EDS de la muestra BTO7-1: a) Posición X3, b) Posición X4, c) Posición X5	66
Figura 50. Circuito resonador CPW marcado como muestra BTO2-6 dañado luego del tratamiento térmico utilizado en la sinterización del BTO.	67
Figura 51. a) Imagen resonador CPW+BTO, b) Imagen resonador CPW+BTO con filtro digital que resalta la presencia de capa depositada.	68
Figura 52. Picos de resonancia $fn = 1$, $fn = 2$ en resonadores CPW medidos con el VNA, sin película y con película de BTO	69
Figura 53. Imagen ampliada de los picos de resonancia $fn = 1$ en resonadores CPW medidos con el VNA, sin película y con película de BTO.....	70
Figura 54 Escalón producido en el recubrimiento de las líneas de oro del resonador CPW con la técnica Screen Printing (Tomado de [84]).	71
Figura 55 Escalón producido en el recubrimiento de las líneas de oro del resonador CPW con deposición con la técnica Sol-Gel.....	71
Figura 56. Determinación Δf_{3dB} de para el pico de frecuencia de resonancia fundamental de la CPW con recubierta con BTO.....	72
Figura 57. Variación de la constante dieléctrica de $BaTiO_3$ en función de la frecuencia (tomado de [83], [85]).....	73

Lista de tablas

Tabla 1. Algunos compuestos y sus propiedades como materiales ferroeléctricos.	6
Tabla 2. Dimensiones calculadas para la CPW.....	37
Tabla 3. Parámetros experimentales para determinar la tasa de crecimiento por magnetron Sputtering con blancos de Titanato de Bario ($BaTiO_3$) y Titanato de Estroncio ($SrTiO_3$).	50
Tabla 4. Reactivos y relación molar utilizada para la obtención de Titanato de Bario.....	52
Tabla 5. Caracterización soles de BTO con diferentes relaciones molares	55
Tabla 6. Espesor de películas obtenidas mediante Magnetron Sputtering.....	56
Tabla 7. Resultados deposiciones de titanato de bario sobre sustratos monocristalinos y sustratos de alúmina con metalización de oro por el proceso de sol-gel	62
Tabla 8. Análisis elemental EDS de la muestra BTO5-2.....	64
Tabla 9. Análisis elemental EDS de la muestra BTO7-1	64
Tabla 10. Comparativo de frecuencias de resonancia simuladas y medidas con VNA para los resonadores CPW con y sin BTO	70
Tabla 11. Resultados experimentales para la CPW recubierta y marcada BTO7-3.....	73

Capítulo 1

INTRODUCCION

1. Introducción

Entre las principales propiedades de los materiales ferroeléctricos está la dependencia de la constante dieléctrica (ϵ_r) con la aplicación de campos eléctricos externos. Esta característica extraordinaria es la base de funcionamiento de capacitores y dispositivos sintonizables que son fabricados para aplicaciones tecnológicas que requieren materiales con bajas pérdidas dieléctricas a fin de conseguir eficiencia funcional en un menor volumen. Desde inicios de la década de 1990, se ha encontrado una amplia variedad de aplicaciones para las películas de materiales ferroeléctricos en áreas como radiofrecuencia, fabricación de memorias, dispositivos de microondas, sensores piroeléctricos (térmicos), piezoeléctricos (tensión), actuadores. En la medida que se ha logrado aumentar los coeficientes piezoeléctricos de óxidos complejos independientes, estos cada vez más se perfilan como dispositivos para sistemas vibracionales de almacenamiento de energía [1].

Por otro lado, la caracterización dieléctrica en frecuencias de microondas consiste fundamentalmente en determinar dos propiedades específicas, consideradas importantes en la elección de un material dieléctrico para ser utilizado en microondas: la constante dieléctrica relativa del material y la tangente de pérdida [2]. En general, son considerados excelentes materiales dieléctricos en aplicaciones de microondas aquellos que reportan alta constante dieléctrica y bajas pérdidas[3]. Es fundamental la tarea que desempeña la caracterización, en la capacidad de producir materiales de alta calidad e integrar mejoras en nuevas estructuras con las que se tendrá la oportunidad de producir películas de materiales ferroeléctricos con la menor cantidad de impurezas y defectos estructurales, teniendo en cuenta que las propiedades dieléctricas finales dependen en gran medida de las condiciones propias del proceso de fabricación (temperatura, presión, etc.). La caracterización en microondas ofrece innumerables oportunidades tecnológicas en áreas como la electrónica, microelectrónica, química, telecomunicaciones, biomédica e incluso en la industria de procesamiento de alimentos. Dicha ventaja obedece al hecho de tratarse de dispositivos para una técnica no invasiva y no destructiva, es decir, sin necesidad de que exista contacto entre el elemento sensor y el material, y en algunas situaciones logra desarrollarse en tiempo real[4]. Las técnicas de caracterización en microondas para películas delgadas son clasificadas en métodos no resonantes de transmisión-reflexión y métodos directos e indirectos. Actualmente algunos modelos teóricos y computacionales para síntesis y caracterización de materiales ferroeléctricos, han permitido ponerlos a prueba en gran variedad de longitudes de onda y escalas de tiempo, permitiendo el modelado mecánico-cuántico, lo que ha proporcionado un amplio panorama de las propiedades físicas de los ferroeléctricos, revolucionando la comprensión de esta clase de materiales [5].

No obstante, a lo anterior, las denominadas tecnologías planares para caracterización dieléctrica de ferroeléctricos en microondas permiten realizar la caracterización dieléctrica en rango de microondas de forma simplificada gracias a su bajo costo de fabricación con materiales metálicos y dieléctricos, dimensiones reducidas, bajo peso, y la posibilidad de integración de circuitos MIC y MMIC. Entre las opciones tecnológicas enmarcadas en esta categoría, podemos resaltar la línea stripline, línea microstrip, la línea de ranura y la línea coplanar.

El presente trabajo considera la implementación de técnicas de fabricación y caracterización dieléctrica de materiales cerámicos ferroeléctricos de uso tecnológico, que permitan la elaboración de materiales de alta constante dieléctrica, buena calidad estructural y pueda garantizarse la repetibilidad de resultados. Para este fin se consolida una infraestructura básica tanto para síntesis como para la caracterización dieléctrica de materiales en las frecuencias correspondientes a bandas libres tales como VHF entre 137 y 148 MHz, UHF entre 430 y 440 MHz, banda L entre 902 y 920 MHz y la banda ISM (Industrial, Scientific and Medical) entre 2.4 y 2.45 GHz y entre 5.65 y 5.925 GHz. La síntesis de películas delgadas se desarrolla con técnicas de fabricación de películas delgadas para aplicaciones de microondas, basadas en la deposición de películas gruesas o delgadas sobre un sustrato cerámico, tales como “RF Magnetron Sputtering” [6] y “Sol-Gel” [7]. La caracterización dieléctrica de películas delgadas se llevará a cabo con la técnica resonante de guía de onda coplanar (CPW), que utiliza un dispositivo resonador como medio de prueba del material objeto de estudio.

El objetivo general de este trabajo plantea la elaboración de películas delgadas de materiales ferroeléctrico, y luego de una cuidadosa inspección con microscopía óptica de las mismas para verificar su buena calidad, se procederá a la caracterización morfológica. En esta primera inspección se verifica la adherencia al sustrato, la presencia de defectos. Para la caracterización morfológica se contempla el uso de diversas técnicas tales como difracción de rayos X (XRD) para analizar la estructura cristalina de las películas elaboradas; microscopía de fuerza atómica (AFM) para el análisis de superficies y microscopía electrónica de barrido (SEM) para medir el espesor de las películas y aspecto final de las mismas. La técnica que se utiliza en la caracterización dieléctrica es la de resonador lineal CPW de acuerdo como se describe en [8]. El resonador CPW recubierto con el material a ser caracterizado se lleva al analizador vectorial de red (VNA) para obtener su respuesta en frecuencia (parámetros S_{11} y S_{21}). Estos dispositivos son simulados utilizando el software CST Microwave Studio Suite™, y los resultados teóricos son comparados con los experimentales para extraer la constante dieléctrica del material bajo estudio a partir del valor asignado al recubrimiento simulado, tan pronto coincidan perfectamente las curvas experimentales con las simuladas. La tangente de pérdidas se obtiene a partir del análisis del ancho del pico de resonancia del resonador recubierto.

El alcance del presente trabajo no pretende abordar consideraciones de efectos térmicos, tamaño de grano y espesor de las películas delgadas. Estos aspectos, no menos importantes, se proponen como objeto de estudio en futuros trabajos que permitan examinar en detalle la dependencia de las propiedades dieléctricas de las películas ferroeléctricas en función de temperatura, efectos de espesor de las películas como problemas mecánicos, barreras de dominio o discordancias entre la red de la película y el sustrato [9]. Para el logro de los objetivos planteados, el presente trabajo se desarrolla en 4 capítulos distribuidos inicialmente en una introducción y contextualización general de la temática, seguido de un segundo capítulo donde se realiza una fundamentación teórica. En un tercer capítulo se hace el desarrollo experimental y finalmente en un cuarto capítulo se desarrolla el análisis de resultados y conclusiones.

1.2 Investigación en materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son óxidos complejos pertenecientes a la clase aniónica de las perovskitas con estructura cristalina de fórmula general ABX_3 , donde A y B son cationes y X es el anión [10].

Desde la observación del fenómeno ferroeléctrico por primera vez en 1920 por Valasek en la sal de Rochelle ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) (que solía usarse desde 1665), la ferroelectricidad ha sido uno de los fenómenos que más interés ha despertado en la física del estado sólido [11]. En el campo de microondas, los materiales ferroeléctricos han sido investigados desde los años 1950, y tan sólo recientemente se ha alcanzado un nivel de madurez en el procesamiento monolítico para ciertos compuestos ferroeléctricos de película delgada.

El descubrimiento de nuevos materiales superconductores de alta temperatura y aplicaciones de baja pérdida de materiales ferroeléctricos para sistemas y circuitos de microondas continúan estimulando la investigación en el desarrollo de nuevos materiales y la optimización de los métodos de fabricación de película delgada, consolidando actualmente a los ferroeléctricos como materiales de alta demanda, cuyo crecimiento en el mercado mundial de materiales cerámicos avanzados ha reportado tasas de crecimiento superiores al 7% anual en las últimas décadas, donde la producción de estos materiales ha estado comandado inicialmente por empresas japonesas, seguidas muy de cerca de la comunidad europea y finalmente por la industria estadounidense que cada día se afianzan más en este competitivo mercado inicialmente enfocado en áreas como electrónica, magnetismo, óptica y química o biología [12][13].

El punto de partida para innumerables estudios acerca de materiales ferroeléctricos lo marcó el descubrimiento del titanato de bario $BaTiO_3$. Desde entonces innumerables estudios acerca de materiales ferroeléctricos han logrado descubrir nuevos fenómenos, permitiendo entender los previamente conocidos. Por mencionar algunos podemos destacar el descubrimiento del coeficiente positivo de temperatura de la resistencia eléctrica (PTCR) en $BaTiO_3$, el desarrollo alcanzado en materiales electroópticos y en materiales cerámicos relaxores basados en niobato de magnesio y plomo [14].

El desarrollo de aplicaciones a las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas, piroeléctricas y electrostrictivas de los materiales ferroeléctricos son resultado directo del gran número de patentes e invenciones registrados a nivel mundial en este campo [13], donde aproximadamente un 60% de las patentes se ocupan de temas relacionadas con la piezoelectricidad y cuyo desarrollo han hecho posible obtener películas delgadas de materiales cerámicos mediante procesos de fabricación de baja complejidad, permitiendo el avance de técnicas especializadas en resaltar determinadas propiedades de los materiales ferroeléctricos mediante el uso de polímeros. Fundamentalmente se ha contribuido con la incesante tarea de la física del estado sólido de determinar las características físico-químicas que gobiernan los materiales ferroeléctricos.

Las aplicaciones de estas y otras propiedades están presentes en numerosos dispositivos electrónicos modernos o elementos que los constituyen, como es el caso de los condensadores cerámicos utilizados como filtros cerámicos, elementos de integración en circuitos integrados,

dispositivos activos y convertidores que han evolucionado pasando de tener una estructura de discos en la década de 1940 hasta llegar a los modernos formatos y morfologías actuales constituidos por películas delgadas multicapa de materiales ferroeléctricos con espesores de 12-25 μm en configuraciones serie y paralelo, principalmente en presentaciones de *película capacitiva*, *condensadores discretos*, *multicapa* y *de barrera de capa* [15]. Posterior a los circuitos integrados, la investigación se centró en satisfacer requerimientos de voltajes cada vez mayores, hecho que exigió un constante desarrollo en aumentar la calidad de los materiales y los procesos de fabricación.

En otra categoría están los materiales cerámicos piezoeléctricos pertenecientes a la familia de los circonatos-titanatos de plomo (PZT), que, gracias a sus elevadas características piezoeléctricas, gran número de transductores electromecánicos, receptores y emisores piezoeléctricos (altavoces, micrófono), acelerómetros, medidores de tensión y frecuencia cardíaca entre otras aplicaciones, son fabricados con estos materiales.

A diferencia de la piezoelectricidad, en los materiales electrostrictivos la deformación mecánica es una función uniforme. Esta propiedad es aprovechada para el desarrollo de relaxores ferroeléctricos de excelente reproducibilidad posicional y bajos coeficientes de expansión térmica. Estos dispositivos hacen posible en gran medida el desarrollo de “órganos sensoriales” en robótica y automatización; también son utilizados en motores y micromotores ultrasónicos de bajo consumo de energía.

Los materiales ferroeléctricos piroeléctricos, tienen como característica fundamental la variación de la polarización espontánea con la temperatura [16], propiedad que desde la década de 1960 ha sido útil en el desarrollo de detectores de radiación infrarroja ampliamente utilizados en medicina para el monitoreo de órganos y fetos (sistemas ecográficos) y de sistemas de análisis termográficos y termo cámaras de alta relevancia en seguimiento de arritmias cardíacas y determinación de flujo sanguíneo, entre muchas otras patologías médicas.

Los termistores (PTCR) de coeficiente positivo de resistividad con temperatura tiene que ver con la transición ferroeléctrica-paraeléctrica en BaTiO_3 y en soluciones sólidas que forma con el titanato de estroncio y titanato de plomo; consigue sus propiedades semiconductoras por dopado del titanato de bario con las adecuadas cantidades de agentes eléctricos donadores. El uso de este tipo de cerámicos ferroeléctricos (PTCR) a finales de 1950 se inició con aplicaciones de uso en calentadores dinámicos; actualmente los termistores comerciales cuentan con temperaturas de corte entre 0 y 140°C y resistencias de base de 5 a 5000 ohmios [17].

Los efectos electroópticos encontrados en materiales ferroeléctricos (PLZT) están relacionados con la birrefringencia o a la dispersión de la luz, este fenómeno se debe al crecimiento preferencial del campo aplicado debido a dominios menos favorablemente orientados, resultando en una respuesta anisotrópica a estímulos eléctricos de pequeña señal. Las películas delgadas de titanato de plomo, circonato de plomo dopado con lantano (PLZT), se incorporan en las opto-cerámicas que poseen propiedades electroópticas útiles y únicas. Principalmente son *dispersores* (cerámicos de grano grueso) y *retardadores* (cerámicos de grano fino) controlados eléctricamente; se utilizan en componentes electroópticos, tales como lectores u obturadores ópticos.

Actualmente, los materiales ferroeléctricos en estado semiconductor pueden ser utilizados para la fotoelectrólisis del agua. En el proceso, y debido a la radiación ultravioleta solar, se generan pares electrón-hueco en el óxido semiconductor con la energía suficiente para disociar el agua y obtener hidrógeno como combustible [18]. De otro lado, aplicaciones de energía de impulsos que utilizan condensadores de almacenamiento de energía para dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos híbridos, han tenido buena aceptación gracias a su desarrollo en base de cerámica sin plomo para almacenamiento de energía de alta potencia[19]. Contrario a estudios que demostraron que los materiales anti-ferroeléctricos (AFE) tienen mayor capacidad de almacenamiento de energía y mejores propiedades dieléctricas comparado con los ferroeléctricos, recientemente[20] ha mostrado un avance significativo en rendimiento eléctrico de los materiales ferroeléctricos($BiNaTiO_3$) mediante dopaje efectivo de los sitios de los cationes A y B alcanzando una notoria mejora ferroeléctrica, piezoeléctrica, dieléctrica y energética. La alta densidad energética lograda en estas películas delgadas, tiene que ver con el hecho que fueron fabricadas con el método de deposición por láser pulsado (PLD) dando como resultado una alta densidad energética al mejorar su propiedad de ruptura mecánica[21].

1.3 Problema de Investigación

El problema para abordar en el presente trabajo consiste en implementar técnicas de fabricación y caracterización dieléctrica (determinar la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas) de materiales cerámicos ferroeléctricos de uso tecnológico, principalmente en lo que respecta a miniaturización de circuitos y dispositivos de RF y microondas sintonizables.

1.4 Justificación

En la línea de investigación de "Aplicaciones del Electromagnetismo" del Grupo de Electromagnetismo Aplicado (GEMA) de la Universidad EAFIT se ha declarado como una de las temáticas a ser tratadas el estudio de materiales para aplicaciones en radiofrecuencia (RF) y microondas.

Como antecedente de esta temática, entre los años 2006 y 2010 se llevó a cabo el proyecto "Aplicaciones de Materiales de Alta Constante Dieléctrica", en el que fueron sintetizados materiales cerámicos ferroeléctricos y obtenidas sus características dieléctricas en el rango de frecuencias entre los 50 MHz y los 20 GHz. Este proyecto se constituiría en la tesis doctoral de uno de los miembros del GEMA con resultados bastante promisorios en una amplia gama de aplicaciones.

Para retomar los resultados obtenidos y dar continuidad al trabajo ya desarrollado en esta temática se requiere, en primer lugar, de una infraestructura básica tanto para la síntesis como para la caracterización dieléctrica de materiales en las frecuencias correspondientes a bandas libres tales como VHF entre 137 y 148 MHz, UHF entre 430 y 440 MHz, banda L entre 902 y 920 MHz y la banda ISM (Industrial, Scientific and Medical) entre 2.4 y 2.45 GHz y entre 5.65 y 5.925 GHz.

Una vez puedan obtenerse protocolos para la elaboración de materiales de alta constante dieléctrica de buena calidad y pueda garantizarse la repetibilidad de resultados, podrá entonces explorarse la viabilidad de aplicaciones de carácter tecnológico en diversos dispositivos que vienen siendo investigados recientemente.

1.5 Objetivo general

En el presente trabajo se abordará como objetivo general la caracterización dieléctrica de diferentes películas de materiales en frecuencias de microondas (300 MHz a 8.5 GHz) mediante la técnica de resonador lineal en guía de onda coplanar (CPW) para determinar la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas.

Para el logro de las actividades propuestas en este estudio, se incidirá en los objetivos parciales que a continuación se enuncian.

- Establecer protocolos viables que definan un procedimiento en la elaboración de diferentes materiales ferroeléctricos, mediante la evaluación de los requerimientos técnicos consultados en la actualización del estado del arte, con especial énfasis en materiales como titanato de estroncio (STO), titanato de bario (BTO) y titanato de bario estroncio (BSTO).
- Caracterizar morfológicamente los materiales obtenidos con técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), y determinar algunos parámetros de calidad de las películas.
- Evaluar estructura cristalina de los materiales a ser caracterizados por medio de X-Ray Difracción (XRD).
- Obtener propiedades dieléctricas (constante dieléctrica y tangente de pérdidas) de los materiales obtenidos, mediante la técnica de resonador lineal en guía de ondas coplanar (CPW) en frecuencias comprendidas entre 300 MHz y 8.5 GHz.

Capítulo 2

ANÁLISIS TEÓRICO

2.1 Introducción

La ferroelectricidad ha sido uno de los fenómenos más utilizado y el concepto más estudiado tanto en la comunidad científica como en la industria. Las propiedades que exhiben los materiales ferroeléctricos han sido utilizadas en una amplia gama de aplicaciones, desde sensores y actuadores hasta dispositivos ópticos o de memoria. Desde el descubrimiento de la ferroelectricidad en 1920, numerosas aplicaciones que utilizan este fenómeno han sido desarrolladas. Las primeras tuvieron sus orígenes en los sonares de mediados del siglo XX; posteriormente los materiales ferroeléctricos lograron evolucionar hasta convertirse en los dispositivos que han moldeado nuestra vida cotidiana (ultrasonidos o térmicos), imágenes, giróscopos, acelerómetros, filtros, y recientemente aplicaciones un poco más vanguardistas como memorias no volátiles, gran variedad de dispositivos ópticos y condensadores cerámicos de alta capacitancia.

Así, el descubrimiento y diseño de nuevos materiales con propiedades multifuncionales, muy importantes en el desarrollo de nuevas aplicaciones y nuevos sistemas de ingeniería, pueden contribuir económicamente en la reestructuración del actual sistema industrial y tecnológico. Si consideramos únicamente las propiedades eléctricas, las aplicaciones de explotación de la permitividad dieléctrica y la polarización espontánea de los ferroeléctricos, aun así ya es prometedor el futuro tecnológico, considerando que actualmente el uso de estas propiedades representa cerca de un 90 % en los materiales cerámicos que son utilizados en la creciente industria electrónica.

2.2 Estado del arte en la caracterización de materiales ferroeléctricos

El Titanato de Bario ($BaTiO_3$) es uno de los materiales ferroeléctricos más importantes debido que exhibe alta constante dieléctrica. De la misma forma, los mejores materiales de su clase poseen buenas propiedades ferroeléctricas como es el caso de la reversibilidad de la polarización, bajas pérdidas en frecuencias de microondas y su alto pero no lineal coeficiente electroóptico, entre otras, propiedades atractivas que ofrecen un amplio abanico de posibilidades en aplicaciones tecnológicas.

Las películas delgadas de Titanato de Bario (BTO), y en general de materiales ferroeléctricos, son depositadas sobre varios tipos de sustratos utilizando diferentes técnicas de deposición, que determinan las características especiales de las películas ferroeléctricas logradas, ya que éstas dependen en gran medida de factores como el proceso de fabricación, la cantidad de defectos estructurales, las condiciones de deposición (temperatura, presión, etc.), el sustrato y los conductores de los circuitos empleados. La consideración de estas características es fundamental para asegurar el cumplimiento del reto de película delgada planteado inicialmente y adaptar las técnicas existentes empleadas en el estudio de materiales. Las diferentes técnicas de caracterización de películas tanto gruesas (con espesor entre 10 μm y 100 μm) y delgadas (con espesor menor a 1 μm), en general pueden dividirse en técnicas de caracterización material, incluyendo composición, estructura y superficie de la película. El otro tipo de técnicas incluye caracterización dieléctrica, mecánica y de propiedades térmicas de películas. En lo sucesivo centraremos la atención en caracterización dieléctrica haciendo referencia a la descripción de diferentes técnicas de caracterización de materiales y láminas ferroeléctricas delgadas.

Entre las técnicas de caracterización de materiales diseñadas para determinar composición y estructura de películas delgadas depositadas sobre sustratos, se encuentra principalmente la *difracción de rayos X* (XRD), utilizada esencialmente para determinar la estructura atómica y molecular de un cristal, donde los átomos cristalinos hacen que el haz de rayos X incidente se difracte en determinadas direcciones. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite conseguir imágenes que se infieren a partir del contraste de imágenes electrónicas de alta resolución e imágenes de difracción de electrones con resolución entre 1-2 Å. Entre los métodos ópticos se encuentra la *espectrometría Raman* utilizada para observar los modos de vibración y rotación en un sistema molecular. Las principales técnicas de caracterización que proveen información de la morfología de la superficie de las películas son posibles hoy gracias al desarrollo de técnicas como la *Microscopía Electrónica de Barrido* (SEM), *Microscopía de Barrido por Sonda* (SPM), y técnicas que determinan composición de superficie como la *Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X* (EDS/EDX) y la *Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X* (XPS). SEM es la técnica de estudio morfológico de superficies más importantes en la caracterización superficial de películas. Mediante la detección de señales generadas por un haz de electrones, formando imágenes con precisión de orden de nm.

La caracterización de propiedades de los materiales ferroeléctricos requiere del estudio por separado de comportamientos tales como la polarización y ciclo de histéresis, que permiten

distinguir las condiciones de polarización espontánea y reversibilidad mediante aplicación de un campo eléctrico externo. Caracterización de propiedades diferentes a composición y estructura, en particular, el dominio de estructura, estudia en detalle el mecanismo de cambio de polarización en los materiales ferroeléctricos. Las propiedades de transporte son usualmente caracterizadas mediante relaciones de corriente y voltaje (I/V) de alto significado en caracterización de ferroeléctricos. Las propiedades mecánicas en películas ferroeléctricas son importantes en la medida que las cargas mecánicas determinan el comportamiento de la estructura. De la misma forma, las propiedades térmicas de las películas ferroeléctricas determinan el efecto térmico más importante, el efecto piroeléctrico, este tiene que ver con el cambio de polarización P inducida por cambios de temperatura.

La caracterización dieléctrica considera principalmente dos propiedades específicas para elegir un material óptimo en aplicaciones de microondas: la constante dieléctrica relativa del material (*que expresa un múltiplo de la permitividad eléctrica del vacío*) y la tangente de pérdida (*que varía según la frecuencia*). Generalmente se utiliza una configuración de condensador en la cual una película ferroeléctrica permanece intercalada en medio de dos electrodos para realizar la prueba de permitividad dieléctrica. Esta configuración permite que cualquier discontinuidad de la polarización produzca una acumulación de cargas en la superficie o interfase. Normalmente esto ocurre para cualquier sistema ferroeléctrico finito, pero tiene fuertes consecuencias en el caso de una película delgada ferroeléctrica uniaxial¹ con una polarización eléctrica fuera del plano. La presencia de estas cargas no apantalladas en las superficies o interfaces, favorecen la generación de un campo de polarización lo suficientemente fuerte que permita suprimir completamente la polarización. Por otro lado, al reducir en escala nanométrica una de las dimensiones de un material ferroeléctrico, se producen cambios de ordenamiento atómico que modifican las propiedades eléctricas de las películas delgadas, de esta manera, lo que inicialmente se consideraban como buenos aislantes, al reducir el espesor de la lámina ferroeléctrica deben considerarse ahora como semiconductores [22]. En general, los materiales ferroeléctricos más populares son los que tienen alta constante dieléctrica y bajas pérdidas. Valores de constante dieléctrica relativa mayor a 20 y tangentes de pérdida menores a 0.001 para películas delgadas, para películas gruesas o substratos "bulk" se consideran excelentes como materiales dieléctricos en aplicaciones de microondas[3].

Por otro lado, los circuitos de microcinta (*microstrip*) son ampliamente utilizados en la caracterización de las propiedades electromagnéticas de películas delgadas de materiales ferroeléctricos, y son clasificados en métodos resonantes y no resonantes. El método de línea de transmisión (no resonante) utiliza como substrato el material a ser probado y las propiedades electromagnéticas de la muestra se obtienen a partir de las propiedades de transmisión y reflexión del circuito de microcinta. El hecho que no exista separación entre el substrato y la cinta es la ventaja principal del método. El proceso de fabricación de la muestra suele ser más complicado frente a otros métodos.

El método de transmisión / reflexión (no resonante) utiliza la configuración de líneas coaxial de aire o guías de onda rectangulares. Estas líneas de transmisión imponen estrictas restricciones

¹ Orientación de polarización en estructuras, que se presenta en las direcciones cristalográficas a (b)[106]. En esta condición sus propiedades se favorecen en una sola dirección - preferentemente en dirección paralela al plano de la película.

a las dimensiones de las muestras. Esto implica restricciones en la propagación de la onda electromagnética a lo largo de la muestra y hace el método de medición inadecuado para película delgada. De forma similar a los métodos resonantes en líneas de transmisión, en el método microcinta (resonante) el material bajo prueba es utilizado como sustrato o capa de la multicapa. Las propiedades de la muestra se calculan a partir de la frecuencia y factor de calidad de resonancia.

El método de caracterización dieléctrica de guía de ondas coplanares (*CPW por sus siglas en inglés*) en rango de microondas, es una técnica desarrollada para caracterizar las propiedades dieléctricas de películas delgadas ferroeléctricas (*constante dieléctrica en función de la frecuencia y campo eléctrico externo*), principalmente la constante dieléctrica, tangente de pérdidas y el voltaje de sintonización[23]. Las CPW son esencialmente estructuras de guiado de energía cuyas dimensiones, excepto una, son pequeñas frente a la longitud de onda de los campos electromagnéticos que en ellas se propagan. Existen diferentes configuraciones de CPW y, de acuerdo con sus características de diseño, optimizan su desempeño en las diferentes aplicaciones para las que han sido diseñadas. La configuración de una CPW, puede ser tan básica como la propuesta por Wen en 1969 [24], integrada por dos planos de tierra y una línea central dispuestas en un mismo plano sobre un sustrato dieléctrico, comparadas con diseños más elaborados.

En términos generales, los métodos de guía de onda no resonante que utilizan líneas coaxiales no son adecuadas para la caracterización de muestras de películas delgadas, mientras que la microcinta y las líneas y coplanares permiten caracterizar muestras de películas utilizando las muestras como sustratos[25].

2.3 Marco Teórico

2.3.1 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad es una propiedad de ciertos materiales que tienen una polarización espontánea que puede revertirse mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. La ferroelectricidad fue descubierta en 1920 en la Sal de Rochelle por J. Valasek [26]. El término se usa por analogía a ferromagnetismo en el que un material exhibe un momento magnético permanente. Por lo tanto, se utilizó el prefijo ferro, que significa hierro, a pesar de que la mayoría de los materiales ferroeléctricos no contienen hierro.

Los materiales ferroeléctricos muestran una polarización espontánea distinta de cero, incluso cuando el campo aplicado E es cero. La característica extraordinaria de los ferroeléctricos es que la polarización espontánea puede ser revertida por un campo eléctrico fuerte aplicado en la dirección opuesta; la polarización depende no solo del campo eléctrico actual, sino también de su historia, produciendo ciclos de histéresis.

Tabla 1

Algunos compuestos y sus propiedades como materiales ferroeléctricos.

Material	Propiedades	Aplicaciones
$BaTiO_3$	Dieléctrico	Capacitores, Sensores
$(Ba, Sr)TiO_3$	Piroeléctrico	Sensores piroeléctricos
$PbTiO_3$	Piroeléctrico	Sensores piroeléctricos
	Piezoelectrico	Transductores Electromecánicos
$Pb(Zr, Ti)O_3$	Dieléctrico	Memorias no volátiles
	Piroeléctrico	Sensores piroeléctricos
	Piezoelectrico	Transductores Electromecánicos
$(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$	Piroeléctrico	Sensores piroeléctricos
	Electróptico	Guías de Onda, Pantallas Ópticas
$LiNbO_3$	Piezoelectrico	Ondas acústicas superficiales
$(LiNbO_3/Ti)$	Electróptico	Moduladores Ópticos
$K(Ta, Nb)O_3$	Piroeléctrico	Sensores piroeléctricos
	Electróptico	Dispositivos basados en guías de onda
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}Ti)O_3$	Dieléctrico	Capacitores, Memorias

La tabla 1 muestra algunas propiedades y aplicaciones asociadas a la ferroelectricidad [27]. Como consecuencia de la ferroelectricidad, muchos materiales (cerámicos) policristalinos muestran una serie de propiedades derivadas haciendo muy interesante su desarrollo y aplicaciones. $BaTiO_3$ es el material ferroeléctrico más utilizado, al ser el primer compuesto de óxido con comportamiento ferroeléctrico. Su estructura de tipo perovskita fue primero estudiada por Megaw [27] y otros [28][29].

2.3.1.1 Propiedades de los materiales ferroeléctricos

Son materiales aislantes, que a diferencia de los dieléctricos comunes poseen constantes dieléctricas extremadamente altas. Se caracterizan por tener dos o más estados estables o

metaestables de diferente polarización eléctrica en ausencia de un campo eléctrico externo. Estos son reversibles entre uno u otro estado con la aplicación de un campo eléctrico [30]. Una vez que el campo eléctrico es removido, dicha polarización permanece estable.

La reversibilidad de la polarización frente a la acción de un campo aplicado genera un ciclo de histéresis caracterizado por la polarización de saturación P_{sat} a valores grandes de campo, y la polarización espontánea remanente P_0 , es el valor que adquiere cuando el campo eléctrico es cero. Un ciclo de histéresis ideal se presenta en la Figura 1, donde se observan dos valores posibles de P_0 , a campo cero, y el campo coercitivo E_c que es el valor de campo mínimo necesario para producir la inversión de la polarización. De hecho, la forma de dicho ciclo depende de la muestra y las condiciones de contorno. Los materiales ferroeléctricos fueron denominados de esta forma, en analogía a los materiales ferromagnéticos que presentan un ciclo de histéresis similar al medir magnetización en función del campo magnético aplicado, y no por el hecho de contener hierro en su estructura[31].

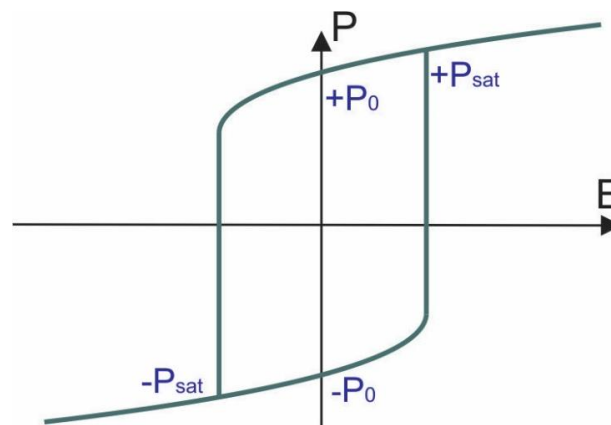


Figura 1. Ciclo de histéresis para un perovskita ideal

Los materiales ferroeléctricos poseen propiedades importantes que los hacen multifuncionales y atractivos para aplicaciones tecnológicas. Estas son posibles gracias a la coexistencia de interacciones de intensidad comparable entre carga, espín, orbital y estructura de red, acopladas unas con otras, que conducen a una variedad de estados de similar energía que compiten entre sí [32]. Estos estados competitivos pueden ser modificados frente a pequeñas perturbaciones externas, como ser la aplicación de campos eléctricos o campos magnéticos externos, dopado químico, deformaciones del material, etc. La propiedad más aprovechada tecnológicamente, surge de la capacidad de cambiar la dirección de la polarización entre dos estados estables, las cuales representan la base del código binario para la construcción de memorias ferroeléctricas no volátiles de acceso aleatorio (NVFRAMs) de uso en computadoras y tarjetas inteligentes [33]. Existen otros dispositivos que aprovechan las propiedades dieléctricas de los ferroeléctricos, como en ultra capacitores para microelectrónica y aplicaciones de almacenamiento de energía.

Otras propiedades que destacan a estos materiales son la piroelectricidad (dependencia de la polarización con la temperatura) y piezoelectricidad (dependencia de la polarización con deformaciones mecánicas). El efecto piezoelectrico consiste en que el material al recibir una deformación producida por un esfuerzo genera una señal eléctrica, y se aplica en sensores y

dispositivos transductores electromecánicos. En detectores infrarrojos de alta sensibilidad a temperatura ambiente, en cambio, se emplea como base el efecto piroeléctrico[31]. Gran parte del trabajo con materiales ferroeléctricos de película delgada se ha enfocado en su potencial en áreas basadas en campos eléctricos (es decir, respuesta dieléctrica, conmutación y actuación) y aplicaciones basadas en esfuerzos (es decir, transducción). Es importante resaltar el bajo nivel de atención prestado al estudio de sus condiciones a respuestas térmicas, a pesar de la física subyacente, que podría considerarse complejo y aún no completamente entendido el potencial de aplicaciones.

2.3.2 Óxidos con estructura tipo perovskita

El titanato de calcio CaTiO_3 , fue el primer material conocido con estructura perovskita, descubierto por el geólogo alemán Gustav Rose en 1839, aunque el nombre mineralógico se debe al mineralogista ruso Conde Lev Aleksevich Von Perovski [34]. “Perovskita” también es el nombre de un grupo de compuestos más general que adopta la misma estructura cristalina cuya fórmula general es ABX_3 , donde A y B son cationes y X es el anión. La clase aniónica de perovskitas incluye cloruros, bromuros, hidruros y oxinitruros, a pesar de que la gran mayoría de las perovskitas son óxidos y fluoruros [10].

Los óxidos tipo perovskita forman una extensa familia ternaria de minerales naturales y sintéticos de estructura cristalina capaces de combinar en su sencilla estructura a muchos elementos de la tabla periódica. Esta habilidad ha convertido a las perovskitas en compuestos de enorme interés tecnológico [35]. Y han cautivado a los investigadores con propiedades como superconductividad, ferroelectricidad, piezoelectricidad, ferromagnetismo, anti-ferromagnetismo y propiedades ópticas. Características íntimamente ligadas a la composición química y estructura cristalina de los compuestos.

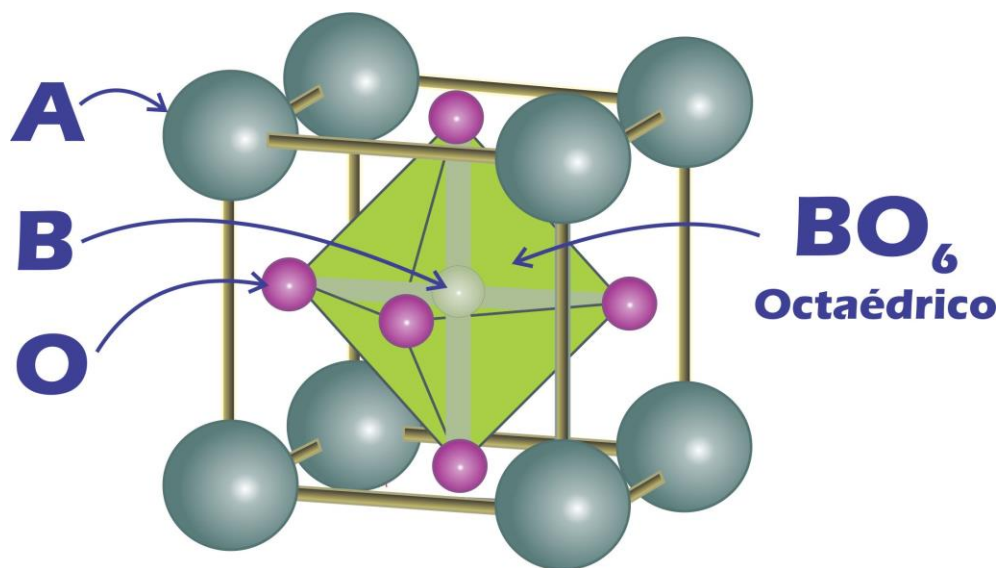


Figura 2. Estructura cúbica perovskita ideal. Catione B es rodeado por 6 aniones de oxígeno en configuración octaédrica. El catione A es rodeado por 12 aniones (Basado en [36])

En una estructura de perovskita ideal, como se muestra en la Figura 2 para el óxido cúbico de $SrTiO_3$, el catión A (Sr) se coordina con 12 aniones de oxígeno mientras que los cationes B (Ti) están coordinados a 6 aniones de oxígeno. El catión A es más grande que el catión B; los aniones de oxígeno están coordinados a 2 cationes B y cuatro cationes A. De esta manera, hay contacto entre los iones A, B y O. $(R_A + R_O)$ debe ser igual a $\sqrt{2}(R_B + R_O)$, donde R_A , R_B y R_O corresponden a los radios del cristal para los cationes A y B y el anión O, respectivamente. La estabilidad de una fase de tipo perovskita para un grupo particular de cationes y aniones se relaciona con el llamado factor de "tolerancia t". Este parámetro define la simetría del sistema y afecta significativamente sus propiedades dieléctricas. La tolerancia es un factor variable respecto a los límites para el tamaño de los cationes y permite la formación de fase tipo perovskita[37].

Las propiedades de los compuestos de tipo perovskita en función de su composición, estructuras cristalinas y simetrías, son muy amplias. Muchos compuestos de tipo perovskita se consideran compuestos iónicos, pero el tipo de enlace es comúnmente una mezcla de iónico y covalente. Respecto a las características eléctricas y magnéticas, estos pueden ser aislantes, compuestos ferroeléctricos, semiconductores, superconductores, conductores metálicos, conductores iónicos, anti ferro, ferro o compuestos ferrimagnéticos, multiferroicos [38].

2.3.3 Caracterización dieléctrica de materiales

La caracterización dieléctrica de materiales se fundamenta en el estudio del comportamiento del material o dispositivo bajo prueba (MUT o DUT), ante la presencia de un campo electromagnético. Dicho comportamiento es propio de cada material, dependiendo de sus propiedades dieléctricas, lo que finalmente define en conjunto sus características eléctricas.

Los métodos de microondas para caracterización de materiales generalmente son métodos resonantes y métodos no resonantes. Se caracterizan por su alta capacidad de medición en breves intervalos de tiempo, permiten realizar medidas no invasivas y no destructivas, lo que excluye la necesidad de contacto entre el elemento sensor y el DUT. Además, como los niveles de potencia utilizados en rangos de microondas son muy bajos, el riesgo de afectación tanto a personas como al DUT es nulo.

2.3.3.1 Propiedades dieléctricas

En vista que entre los objetivos del presente trabajo está determinar las propiedades dieléctricas de materiales ferroeléctricos, es preciso hacer un acercamiento a las expresiones que rigen el comportamiento del campo electromagnético cuando se propaga por un material. La impedancia del medio y la velocidad de la onda en el material, (η) y (v) respectivamente, son parámetros de propagación que se definen directamente con la magnitud de la permitividad y permeabilidad así:

$$\eta = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \quad (2.1a)$$

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} \quad (2.1b)$$

Permeabilidad magnética (μ)

Es la medida de la habilidad de un material de soportar la formación de un campo magnético en su interior, dicho de otra forma, indica con qué facilidad un campo magnético es capaz de atravesar la materia. La permeabilidad del vacío es: $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$. La permeabilidad magnética absoluta (μ) es utilizada para realizar comparación entre materiales y se define como:

$$\mu = \mu_r \mu_0 \quad (2.1)$$

Permitividad eléctrica (ϵ)

Es una constante física que describe cómo un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio. La permitividad eléctrica del vacío (ϵ_0) es $8,8541878176 \times 10^{-12} \text{ F/m}$. La permitividad está determinada por la tendencia de un material a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico y de esa forma anular parcialmente el campo interno del material[39]. La permitividad de un material normalmente se expresa en relación con la del vacío (cantidad adimensional) y se denomina permitividad relativa (ϵ_r) o también denominada constante dieléctrica. En general, la permitividad es una variable compleja de la frecuencia (angular ω del campo aplicado) y esta expresada como:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon'(1 - \tan\delta) \quad (2.2)$$

Donde la relación de la parte imaginaria y parte real de la permitividad $\epsilon''/\epsilon' = \tan(\delta)$ es denominada tangente de pérdidas.

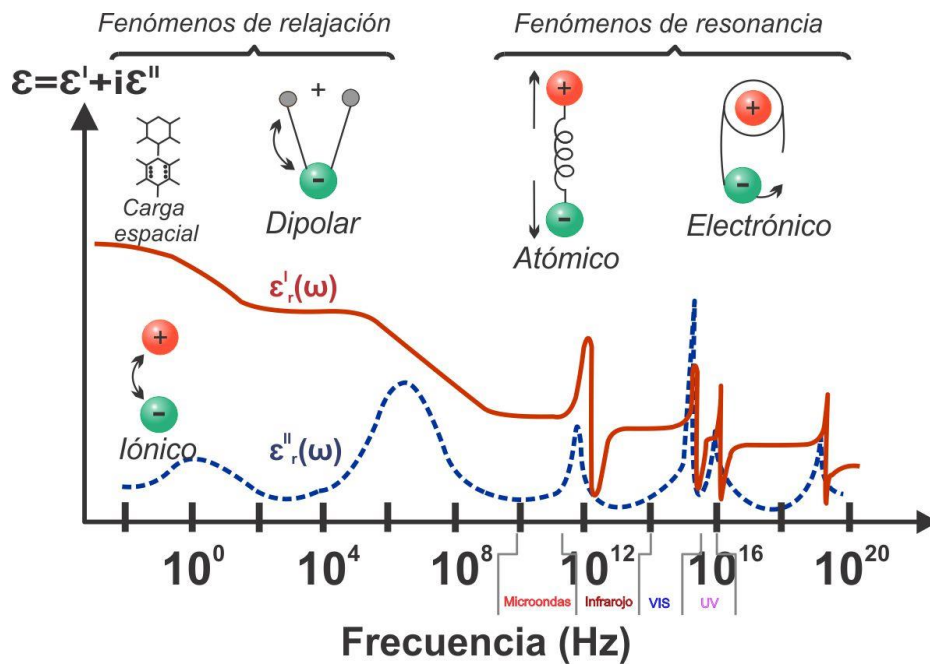


Figura 3. Espectro de permitividad dieléctrica en un amplio rango de frecuencias ϵ' y ϵ'' denotan la parte real e imaginaria de la permitividad respectivamente (Basado en [40]).

La parte real de la ecuación (2.1) es la constante dieléctrica (ϵ'), la parte reactiva de la permitividad. Dicho de otra forma, representa una medida relativa de la densidad de energía electromagnética que se almacena en el interior de un material; la parte imaginaria (ϵ'') o factor de pérdidas es una medida del grado de disipación debido al medio[41]. La permitividad total de un material obedece a diferentes procesos (relajación iónica, dipolar y atómica, y resonancias a altas energías)[40]. Se denomina curva de dispersión a la curva que muestra la manera como la constante dieléctrica cambia con la frecuencia. Según se observa en la Figura 3, el espectro de dispersión en la región correspondiente al proceso de polarización dipolar, también denominado orientacional, tiene una forma diferente a la curva en la zona de polarización electrónica o iónica.

Esto se debe a que los mecanismos de polarización son completamente diferentes; mientras que en el primero tenemos un proceso de reorientación de dipolos permanentes, proceso de relajación dipolar donde el campo E cambia de sentido antes que los dipolos se orienten, haciendo que los dipolos realicen trabajo en contra del campo, y así absorbe energía. En el caso de dipolos inducidos, iónicos y electrónicos, aparecen fenómenos de resonancia.

2.3.4 Métodos para medir propiedades dieléctricas de los materiales

Entre las diferentes técnicas que existen para la caracterización de materiales, algunas están basadas en circuitos concentrados y son útiles en mediciones a bajas frecuencias (MHz). Otro tipo de técnicas denominadas técnicas de ondas, consideran que el material dieléctrico interactúa con las OEM (ondas electromagnéticas) que se propagan por el material. Estas últimas agrupan las técnicas fundamentadas en línea de transmisión plana y espacio libre. Las técnicas de ondas a su vez se clasifican como métodos resonantes y no resonantes.

Métodos no resonantes

Las propiedades del DUT son derivadas a partir de la impedancia y velocidad de onda del material; incluyen principalmente métodos de reflexión y de transmisión/reflexión, que se encargan de analizar la afectación producida en las ondas de impedancia y de velocidad debido a la reflexión de la OEM en la interfaz de dos materiales.

Métodos resonantes

Se fundamentan en el hecho que los campos que se alojan en el interior de la celda de medida están en resonancia y, tanto la frecuencia de resonancia y factor de calidad del resonador dieléctrico utilizado como medio de prueba, están determinadas por su permitividad (ϵ) y permeabilidad (μ). Comparado con el no resonante, este método ofrece mayor sensibilidad y precisión. Generalmente es utilizado para mediciones de materiales con bajas pérdidas dieléctricas. El rango de frecuencias en que se desean realizar nuestras mediciones está en el orden de GHz. Además, se espera que las películas fabricadas reporten bajas pérdidas, por tanto, el método de caracterización elegido para llevar a cabo las mediciones en el presente trabajo se fundamenta en técnicas de propagación de ondas en líneas de transmisión. A continuación, se enuncian algunas de sus principales características.

2.3.4.1 Métodos basados en propagación de ondas en líneas de transmisión

La principal característica de este método consiste en que el DUT (*Device Under Test*) se considera como parte de la línea de transmisión. Las características de transmisión en la línea se verán afectadas por la presencia del DUT, por tanto, la medición del comportamiento del campo que se propaga bajo estas nuevas condiciones puede ser evaluado con ayuda de coeficientes de transmisión o de reflexión[25].

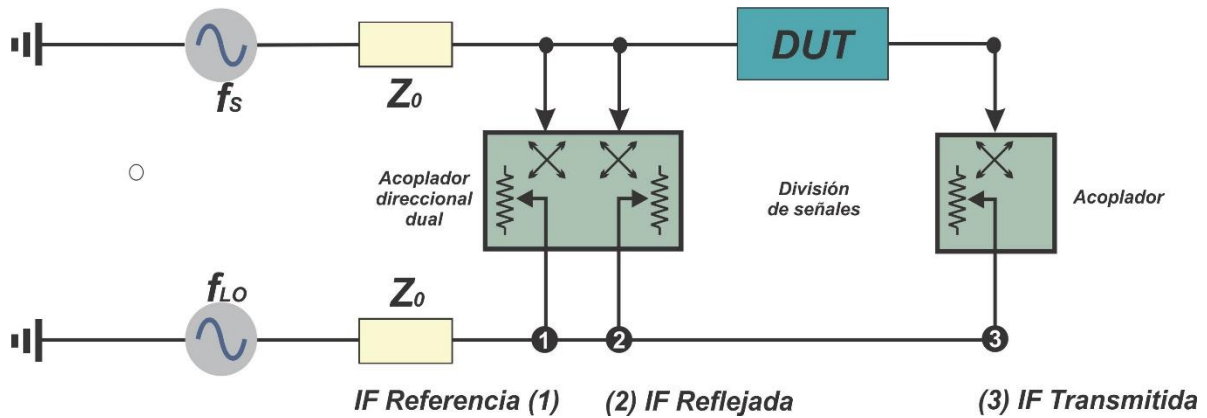


Figura 4. Diagrama de bloques de un Analizador Vectorial de Redes (VNA).

Este método involucra los denominados parámetros de dispersión S , que representan la relación entre las ondas de señal que ingresan y que salen de la línea. La medición de los parámetros S es posible, mediante el uso de un Analizador Vectorial de Redes (*VNA por sus siglas en inglés*), basado en un sistema de medida tipo estímulo-respuesta de ondas transmitidas y reflejadas. La Figura 4 muestra un diagrama de bloques del funcionamiento del VNA. Los métodos de transmisión utilizan un dispositivo o celda de medida de dos puertos, que permite la transmisión de una onda a través de él, y con la relación onda *incidente/saliente* se logra medir los parámetros de dispersión S , (S_{21}) principalmente.

2.3.4.2 Método de guías de ondas coplanares (CPW)

En un método basado en líneas de transmisión plana, ampliamente utilizado para caracterización de películas delgadas de materiales ferroeléctricos. Existen diferentes configuraciones de guía de onda coplanar CPW (*por sus siglas en inglés*). En lo sucesivo se hará referencia a la CPW más básica (sin blindaje de tierra), y en base a ella se describen sus características fundamentales.

Una CPW esencialmente consiste de un sustrato dieléctrico con conductores de señal y planos de tierra dispuestos en la misma capa superior [42] (Figura 5). Las dimensiones de la línea central (s), el espacio entre conductores o *gap* (w), el grosor y la permitividad del sustrato dieléctrico determinan la constante dieléctrica efectiva, la impedancia característica y la atenuación de la línea. La separación (w) en la guía de onda coplanar es considerada muy pequeña y admite campos

eléctricos concentrados principalmente en el dieléctrico [43]. El modo fundamental de propagación en la guía de onda coplanar es el modo cuasi-TEM.

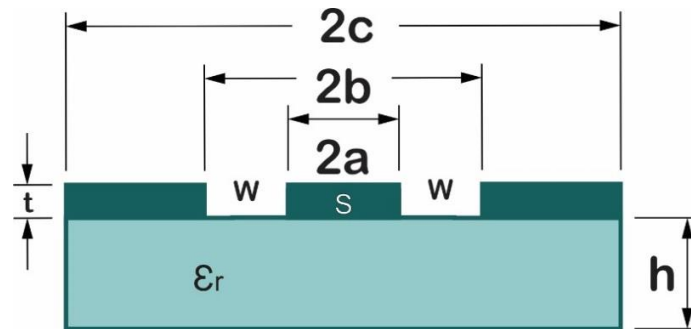


Figura 5. Dimensiones estructurales Guía de Onda Coplanar (CPW)

En este método, la muestra a ser caracterizada se deposita sobre la CPW y posteriormente con ayuda del VNA, se mide la respuesta en frecuencia del CPW+DUT. A partir de los picos de resonancia resultantes en el espectro de medida del parámetro S_{21} (pérdida de retorno) y comparando con curvas previamente obtenidas mediante simulación de diferentes parámetros, puede inferirse la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas del material [44].

2.3.5 Guía de ondas coplanar CPW

El dispositivo seleccionado en este trabajo para realizar las mediciones de propiedades dieléctricas de láminas ferroeléctricas es la línea CPW propuesta por Wen en 1969 [24]. La técnica basada en técnicas cuasi-estáticas de mapeo conforme propone una solución analítica para determinar la constante dieléctrica e impedancia característica de la guía de onda coplanar convencional con sustrato dieléctrico de espesor finito [45], La Figura 6 muestra la configuración de capacitancia parcial para el CPW.

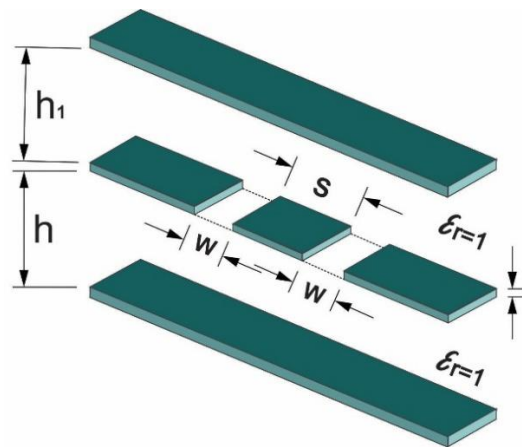


Figura 6. Configuración de capacitancia parcial para el CPW en medio de dos sustratos dieléctricos: (a) Dieléctrico y Aire, (b) Aire

De la geometría mostrada en la Figura 6, la constante dieléctrica efectiva puede obtenerse en a partir de la capacitancia total C_{CPW} del CPW, expresada como la suma de las capacitancias parciales de la región con aire como dieléctrico C_{aire} y la capacitancia del dieléctrico $C_{dielectrico}$.

$$\varepsilon_{eff} = \frac{C_{CPW}}{C_{Aire}} = \frac{C_{Aire} + C_{dielectrico}}{C_{Aire}} = 1 + \frac{C_{dielectrico}}{C_{Aire}} \quad (2.3)$$

La capacitancia parcial de CPW en ausencia de las capas dieléctricas, es la suma de la región superior con altura h y región inferior h_1 , y se expresa en la ecuación (2.4):

$$C_{air} = 2\varepsilon_0 \frac{K(k)}{K(k')} + 2\varepsilon_0 \frac{K(k_1)}{K(k'_1)} \quad (2.4)$$

donde $K(k)$ y $K(k')$ son el módulo de las integrales elípticas completas de Jacobi definidas en las ecuaciones (2.4a) y (2.4b) respectivamente:

$$k = \frac{\tanh(\pi S/4h)}{\tanh\{\pi(S+2W)/4h\}} \quad (2.4a)$$

$$k' = \sqrt{1 - k^2} \quad (2.4b)$$

$$k_1 = \frac{\tanh(\pi S/4h_1)}{\tanh\{\pi(S+2W)/4h_1\}} \quad (2.4c)$$

Una aproximación nos reduce la ecuación (2.4a):

$$k \approx \frac{\frac{\pi S}{4h}}{\frac{\pi(S+2W)}{4h}} = \frac{S}{S+2W} \quad (2.5)$$

Cuando h y h_1 son muy grandes, es posible simplificar la capacitancia de la región con aire como:

$$C_{air} = 4\varepsilon_0 \frac{K(k)}{K(k')} \quad (2.6)$$

La capacitancia de la región que contiene el dieléctrico en la CPW se expresa como:

$$C_{dielectrico} = 2\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1) \frac{K(k_{dielectrico})}{K(k'_{dielectrico})} \quad (2.7)$$

Análogamente con C_{air} , se calcula el módulo $k_{dielectrico}$

$$k_{dielectrico} = \frac{\sinh(\pi S/4h)}{\sinh\{\pi(S + 2W)/4h\}} \quad (2.8)$$

Como no existe otra capa dieléctrica arriba de la región con aire, $\epsilon_r = 1$ y la capacitancia en la parte superior del dieléctrico resulta ser cero ($C_{dielec,sup} = 0$).

Definiendo un factor de relleno q , es posible definir la constante dieléctrica efectiva como:

$$\epsilon_{eff} = 1 + q(\epsilon_r + 1) \quad (2.9)$$

Para la situación mostrada en la Figura 6, q se expresa como se muestra en la ecuación (2.10) y su valor tiende a $1/2$ cuando se consideran alturas muy grandes.

$$q = \frac{\frac{K(k_{dielectrico})}{K(k'_{dielectrico})}}{\frac{K(k)}{K(k')} + \frac{K(k_1)}{K(k'_1)}} \quad (2.10)$$

Utilizando C_{air} y $C_{dieléctrico}$, la velocidad de fase v_{fase} e impedancia de la onda Z_c pueden ser calculadas así:

$$v_{fase} = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_{eff}}} \quad (2.11)$$

$$Z_c = \frac{1}{C_{CPW} v_{fase}} = \frac{\sqrt{\epsilon_{eff}}}{c_0 C_{CPW}} = \frac{Z_0}{2 \cdot \sqrt{\epsilon_{eff}} \cdot \left(\frac{K(k)}{K(k')} + \frac{K(k_1)}{K(k'_1)} \right)} \quad (2.12)$$

2.3.5.1 CPW con doble capa de substrato

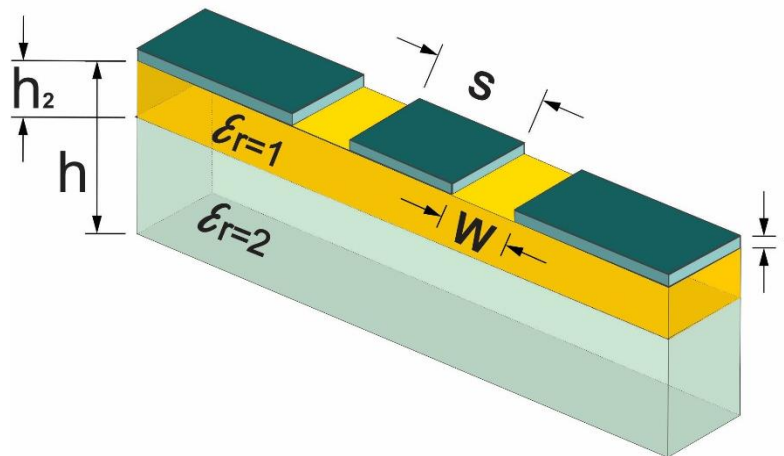


Figura 7. Estructura de CPW sobre una doble capa de substrato dieléctrico

La capa dieléctrica de dimensiones h_2 representa la película de material ferroeléctrico depositado con constante dieléctrica ϵ_{r2} , $(h - h_2)$ representa la altura del sustrato de constante dieléctrica ϵ_{r1} .

La capacitancia dieléctrica de la región dieléctrica formada es la suma de $C_{dielectrico}$ para una sola capa de sustrato, análogamente con la ecuación (2.7) se encuentra la capacitancia del dieléctrico superior e inferior.

$$C_{dielectrico} = 2\epsilon_0(\epsilon_{r2} - \epsilon_{r1}) \frac{K(k_{2\text{ dielectrico}})}{K(k'_{2\text{ dielectrico}})} \quad (2.13)$$

$k_{2\text{ dielectrico}}$ es el módulo de la CPW con única capa de sustrato, se obtiene al reemplazar en (2.8) h por h_2 .

La permitividad dieléctrica efectiva de la CPW mostrada en la Figura 7 está dada por [46]:

$$\epsilon_{eff} = 1 + q_1(\epsilon_{r1} - 1) + q_2(\epsilon_{r2} - \epsilon_{r1}) \quad (2.14)$$

Con factores de llenado q_1 y q_2 definidos como sigue

$$q_1 = \frac{1}{2} \frac{K(k_{1\text{ dielectrico}})}{K(k'_{1\text{ dielectrico}})} \left[\frac{K(k)}{K(k')} + \frac{K(k_1)}{K(k'_1)} \right]^{-1} \quad (2.15)$$

$$q_2 = \frac{1}{2} \frac{K(k_{2\text{ dielectrico}})}{K(k'_{2\text{ dielectrico}})} \left[\frac{K(k)}{K(k')} + \frac{K(k_1)}{K(k'_1)} \right]^{-1} \quad (2.16)$$

La impedancia característica para estas condiciones, se calcula de la misma manera que para un solo sustrato, (ecuación 2.12).

2.3.6 Línea de transmisión de micro tira (Microstrip)

La tecnología de línea de transmisión planar de micro tira tuvo sus inicios en el año 1950 cuando aparecieron los primeros circuitos para microondas con el nombre *striplines*. La geometría del stripline, está constituida por una delgada tira conductora de ancho W que se encuentra centrada entre dos anchos planos conductores con el mismo potencial (tierra) distanciados por la longitud h (Figura 8a).

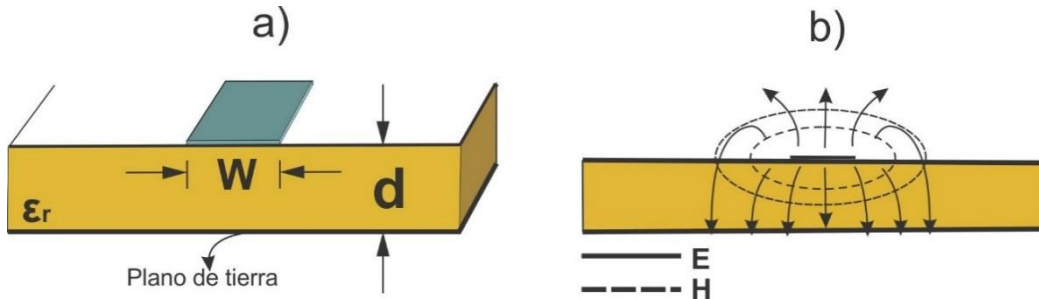


Figura 8. Línea de transmisión de micro tira. (a), Geometría. (b) Líneas de campo eléctrico y magnético

Suelen adaptarse bien a los circuitos integrados en microondas, permiten la miniaturización de dispositivos y su fabricación generalmente se lleva a cabo con técnicas fotolitográficas. Con su arreglo balanceado, la stripline confina la mayor parte de los campos TEM, siendo este su modo fundamental de propagación de ondas. En la Figura 8b se observa la distribución de líneas de campo en la micro tira, y se evidencia como la mayor parte de la energía se propaga a lo largo de ella, pero en realidad los campos exactos de una línea de microstrip constituyen una onda TM-TE híbrida y son necesarias técnicas avanzadas de análisis para su modelamiento. Sin embargo, en aplicaciones prácticas el sustrato dieléctrico utilizado se considera eléctricamente delgado y de esta forma la distribución de campos esta próxima al modo TEM (cuasi TEM).

2.3.7 Atenuación

La teoría de circuitos y la teoría de líneas de transmisión difieren esencialmente en el tamaño eléctrico. Por lo tanto, una línea de transmisión es considerado un parámetro distribuido de red, donde los voltajes y las corrientes pueden variar en magnitud y fase sobre su longitud. De hecho, al considerar un elemento infinitesimal de línea donde las resistencias en serie (R) y la conductancia en paralelo (G), traen consigo una disipación de energía y la consecuente atenuación de las ondas que se propagan por la línea. En general, la onda de campo eléctrico \vec{E} que viaja en una línea de transmisión, puede expresarse con la ecuación (2.17), donde z es la dirección de propagación, ω es la frecuencia angular de la onda.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(\omega t - (\alpha + i\beta)z)} \quad (2.17)$$

Cuando z es muy grande, la potencia que llegará a la carga es cercana a cero. La potencia se atenúa de forma exponencial, es decir, dependiendo de las características de pérdidas de la línea de transmisión, la onda incidente se verá reducida en una fracción.

Diferentes fuentes contribuyen con la atenuación de la CPW por unidad de longitud

$$\alpha = \alpha_d + \alpha_c + \alpha_r + \alpha_s \quad (2.18)$$

Las pérdidas dieléctricas del sustrato están representadas por α_d , α_c representa las pérdidas debidas al conductor (planos de tierra y tira central). Las perdidas por radiación y esparcimiento α_r , α_s , pueden ser despreciadas en determinados rangos de frecuencias de acuerdo a [45]. Las pérdidas dieléctricas en el sustrato están dadas por [47]:

$$\alpha_d = \frac{\pi}{\lambda_0} \frac{\epsilon_r}{\sqrt{\epsilon_{eff}}} q \tan\delta \text{ [Np/m]} \quad (2.19)$$

Donde $\tan\delta$ es la tangente de pérdidas, ϵ_{eff} es la permitividad efectiva de la CPW y q es el factor de llenado definidos en (2.9) y (2.10) respectivamente.

2.3.8 Resonadores en microondas

A continuación, se hace énfasis sobre fundamentos de resonadores en microondas. Conceptos necesarios para el alcance del objetivo planteado en el presente trabajo, y se aborda a partir de considerar un circuito resonante de elementos distribuidos, con referencia dirigida a elementos agrupados en una red de microondas.

2.3.8.1 Frecuencia de resonancia

Los circuitos formados por bobinas y capacitores (circuito RLC), cuando son recorridos por una corriente alterna a una frecuencia específica, hacen que la reactancia se anule (en el caso de circuitos en serie) o que la reactancia se haga infinita, como sucede en los circuitos conectados en paralelo.

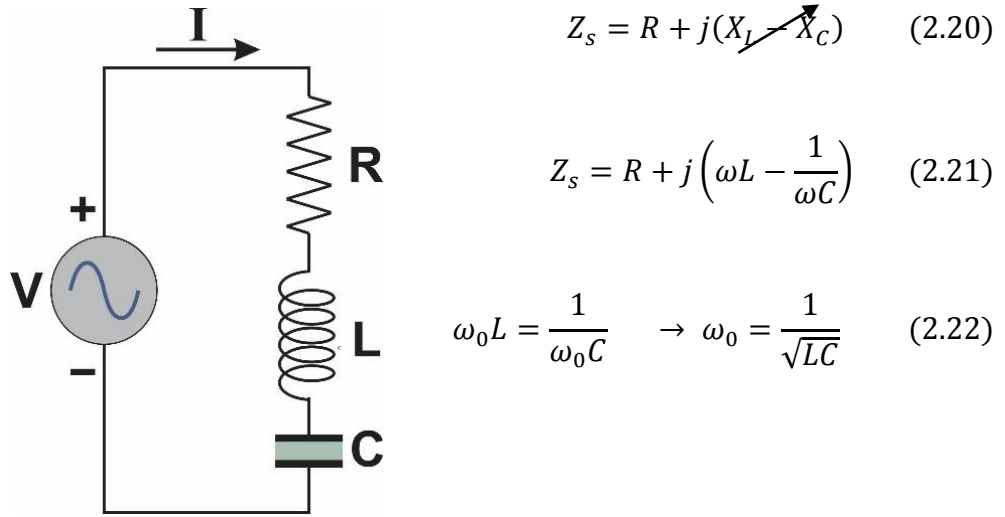


Figura 9. Circuito resonante de elementos distribuidos conectado en serie

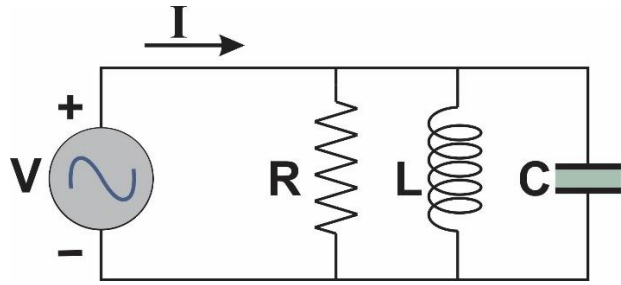
A este fenómeno se le denomina resonancia eléctrica, y para que exista debe cumplirse que la reactancia capacitiva X_C sea igual a la reactancia inductiva X_L (ecuación 2.20), por tanto, la reactancia del circuito se ve reducida a una resistencia pura. Si la fuente de tensión es una onda senoidal con frecuencia angular ω , entonces la impedancia característica del circuito en serie (Z_s) queda definida por la ecuación (2.21). Para que el fenómeno de resonancia ocurra en este circuito, la reactancia inductiva y capacitiva deben anularse entre sí, (lado derecho ecuación 2.21) y el circuito se comportará puramente resistivo. Esto último sucede con el cumplimiento de la relación (2.22), es decir, que exista una frecuencia angular que anule la reactancia total, por tanto, la frecuencia angular de resonancia se denomina ω_0 , donde

$$\omega_0 = 2\pi f_0 \quad (2.23)$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2.24)$$

Si la frecuencia de la fuente es igual a la frecuencia natural del sistema, la reactancia se anula. En el caso de un circuito conectado en paralelo (Z_p) (Figura 10), la reactancia total del sistema

debe tender a infinito, es decir, impedancia debe ser muy grande para considerarse como un circuito abierto.



$$Z_P = \frac{jL\omega \frac{1}{j\omega C}}{jL\omega + \frac{1}{j\omega C}} = \frac{L\omega}{1 - \omega^2 LC} \quad (2.25)$$

$$1 - \omega^2 LC = 0 \rightarrow \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (2.26)$$

Figura 10. Circuito resonante de elementos distribuidos conectado en paralelo

La condición (2.26) debe cumplirse para que la resonancia se de en circuitos en paralelo. En general un circuito resonante en paralelo bloquea la señal a una frecuencia determinada, por esta razón se le denomina, circuito anti-resonante.

2.3.9 Factor de calidad

Es una medida que determina las pérdidas de la cavidad o elemento resonador en frecuencias de microondas. En general, las pérdidas son calculadas a partir de los parámetros de transmisión y reflexión (parámetros S) que se obtienen con el Analizador Vectorial de Redes (VNA). Para su medición se utiliza un método que consiste en encontrar el factor de calidad no cargado Q_0 de un resonador. La Figura 11 muestra una sección de línea de transmisión CPW o dicho de otra forma, una cavidad resonante de longitud $\lambda/2$. El factor de calidad Q_0 es evaluado a la frecuencia resonante ω_0 y está expresada como:

$$Q_0 = \omega_0 \frac{\text{Energía almacenada en el resonador}}{\text{Pérdidas del resonador}} \quad (2.27)$$

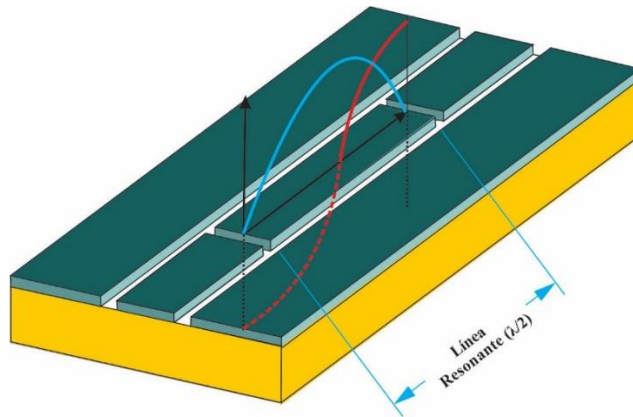


Figura 11. Resonador $\lambda/2$ CPW

En la práctica, un circuito resonante se acopla con otros circuitos mediante una línea o puerto de entrada que sirve para alimentar el circuito, por tanto, se definen diferentes factores de calidad y su relación se expresa en la ecuación (2.28)

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (2.28)$$

Donde Q_e está relacionado con la intensidad de acoplamiento entre el circuito externo y el resonador, el factor de calidad cargado Q_L , relaciona la energía almacenada en el resonador y las pérdidas totales. La Figura 12, muestra una medición del parámetro S_{21} con el VNA. En la figura, IL corresponde a las pérdidas por inserción y BW_{3dB} se refiere al ancho de banda a 3 decibels [47].

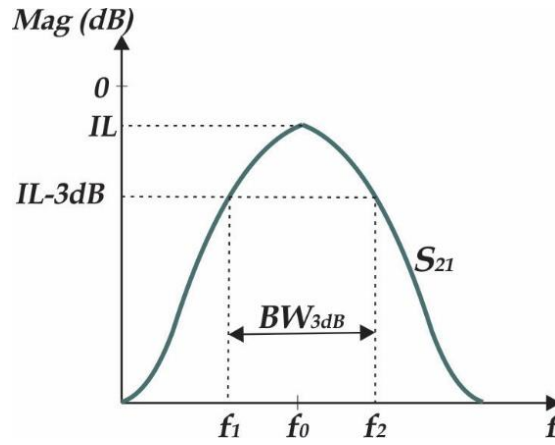


Figura 12. Respuesta típica en frecuencia de un resonador paralelo en microondas (Basado en [47]).

El factor de calidad cargado Q_L se calcula con la ecuación (2.29)

$$Q_L = \frac{f_0}{BW_{3dB}} = \frac{f_0}{f_2 - f_1} \quad (2.29)$$

Utilizando el parámetro S_{21} se consigue el factor de calidad no cargado Q_0

$$Q_0 = \frac{Q_L}{1 - 10^{\frac{S_{21}(f_R)}{20}}} \quad (2.30)$$

Finalmente, Q_0 da cuenta del grado de pérdidas del resonador y esta medida es utilizada como indicador de desempeño de los materiales usados y del diseño de la CPW, por lo general se desea que las pérdidas en el resonador $IL > -20dB$, de tal manera que $Q_0 \approx Q_r$ (pérdidas por dieléctricos con resistividad finita)[47].

2.3.10 Resonadores distribuidos

En frecuencias de microondas una línea de transmisión se considera un parámetro distribuido, por tanto, el elemento resonador acoplado en el conductor central de la CPW debe ser en tamaño comparable con la longitud de onda para que se diseñe. La figura 11 muestra el tipo de resonador utilizado en la presente tesis. Consiste en una línea de transmisión abierta en los dos extremos, en ella los campos eléctrico y magnético están restringidos a cumplir condiciones de contorno, de acuerdo a [48] un resonador se comportará como un circuito paralelo resonante si la longitud es de $\lambda/2$ o un múltiplo entero de $\lambda/2$, por el contrario, un resonador de $\lambda/2$ corto-circuitado se comportará como un circuito en serie. La frecuencia de resonancia se define como la velocidad de fase v_{fase} dividida en el doble de la longitud del resonador L .

$$f_0 = \frac{v_{fase}}{2L} \quad (2.31)$$

Cuando se acopla un elemento resonador de línea de transmisión de circuito abierto de media longitud de onda ($\lambda/2$), el circuito resultante luce como un circuito RLC conectado en paralelo, y cuando esté cercano a la frecuencia de resonancia, se verá como un circuito RLC conectado en serie. Este efecto se debe con que el condensador de acoplamiento (*gap capacitor* w_g) es un elemento reactivo que actúa como un filtro que, para señales de baja frecuencia, tiene una impedancia muy alta, o resistencia y bloquea las señales de baja frecuencia. Para las señales de alta frecuencia, tiene una baja impedancia o resistencia, por lo que las señales de alta frecuencia pasan fácilmente (de forma similar a una línea de $\lambda/4$). El factor de calidad Q del resonador puede ser calculado con la ecuación (2.32)

$$Q = \frac{\beta}{2\alpha} \quad (2.32)$$

Donde $\beta = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi f_r}{v_{fase}}$ es la constante de propagación de la onda y α es la constante de atenuación definida en (2.18).

2.3.11 Parámetros de impedancia (Z) y admitancia (Y)

La presencia de tensión y corriente en cada uno de los N puertos de un circuito de microondas², permite definir los parámetros de impedancia (Z) y admitancia (Y), como la relación entre el vector de tensión y de corriente, donde por convención la corriente se considera positiva cuando esta ingresa a la red, Figura 13.

² Un circuito o red de microondas está definida por N accesos (puertos) cada uno de los cuales es una línea de transmisión (Z_{0i}), está formado por componentes pasivos concentrados (R, L, C), dispositivos activos (Transistores, diodos.), líneas de transmisión y dispositivos no recíprocos (aisladores, circuladores.).

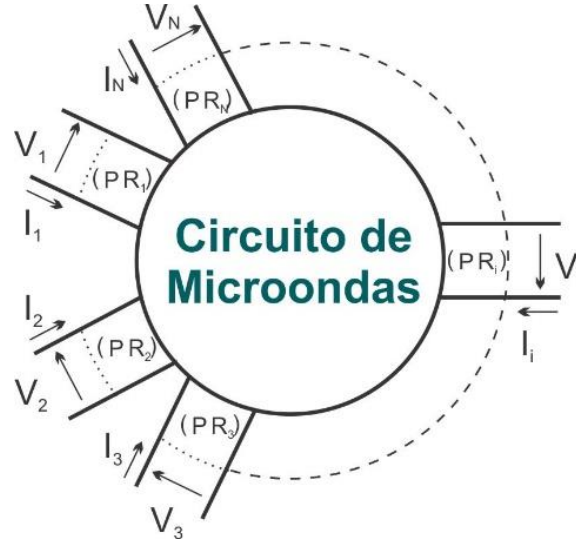


Figura 13. Circuito de microondas de N puertos

Parámetros \mathbf{Z} : $\bar{V} = \bar{Z} \cdot \bar{I}$ donde los vectores de tensión (\bar{V}) y corriente (\bar{I}) están definidos por (2.33 y 2.34)

$$\bar{V} = (V_1 \ V_2 \ \dots \ V_N) \quad (2.33)$$

$$\bar{I} = (I_1 \ I_2 \ \dots \ I_N) \quad (2.34)$$

Por tanto, la relación entre \bar{V} e \bar{I} se denomina la matriz de impedancias (\bar{Z}) y se define en (2.35)

$$\bar{Z} = \begin{bmatrix} Z_{11} & Z_{12} & \dots & Z_{1N} \\ Z_{21} & Z_{22} & \dots & Z_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ Z_{N1} & Z_{N2} & \dots & Z_{NN} \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Y la matriz de admitancias (\bar{Y}) se define como la inversa de la matriz (\bar{Z}), \mathbf{Y} : $\bar{Y} = \bar{Z}^{-1}$

La medición de los parámetros (\bar{Z}), consiste en dividir la tensión de un puerto i sobre la corriente de un puerto j (2.36), cuando los puertos restantes están terminados en circuito abierto, o similarmente, consiste en anular las corrientes. Esta condición de contorno no se puede cumplir debido que, en circuitos de microondas se tiene antenas o elementos radiantes. De forma análoga, los parámetros de admitancia (\bar{Y}), sugieren ser más fáciles de medir, al definirse como la relación entre las corrientes en cada uno de los puertos (2.37), respecto en la tensión en un puerto, mientras que los restantes puertos permanecen cortocircuitados. En frecuencias de microondas, producir corto circuitos es tarea sencilla, pero cuando el circuito es activo estos pueden oscilar o resultar dañados. Por tanto, no es conveniente lograr circuitos abiertos y cortocircuitos para medir parámetros (\bar{Z}) y parámetros (\bar{Y}).

$$Z_{ij} = \left. \frac{V_i}{I_j} \right|_{I_k=0, k \neq j} \quad (2.36)$$

$$Y_{ij} = \left. \frac{I_i}{V_j} \right|_{V_k=0, k \neq j} \quad (2.37)$$

Adicionalmente en altas frecuencias es fundamental definir los planos de referencia³ donde se deben ubicar las cargas, cortocircuitos y circuito abierto, y cuando no es posible, estos deben ubicarse en otra posición y, por ende, realizar un cambio de plano de referencia, lo que no resulta fácil cuando se trabaja con los parámetros de impedancia y admitancia. Dado lo anterior, se introducen los parámetros S que permiten describir la relación de linealidad entre las amplitudes de las ondas dispersas y las amplitudes de las ondas incidentes en un puerto de la red.

2.3.12 Parámetros S

Los parámetros de dispersión S (*s por su sigla en inglés*) se derivan al elegir un puerto de la red de microondas con una impedancia de referencia (Z_{0i}) (*arbitraria*), este puerto tiene una tensión (V_i) y una corriente entrante (I_i), simultáneamente, se introduce una línea de transmisión con impedancia (Z_{0i}) a una distancia ($L = 0$) del puerto. Por tanto, los planos de referencia definidos para el puerto y la línea de transmisión son exactamente el mismo plano Figura 14.

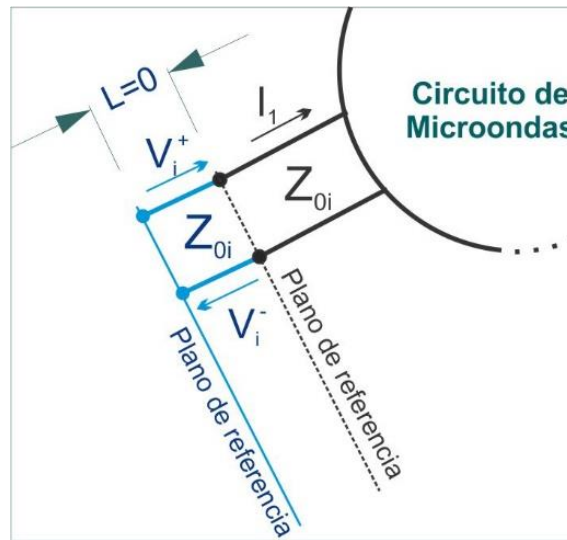


Figura 14. Definición de los parámetros S en el plano de referencia

De esta forma se definen unas ondas de tensión progresivas (V_i^+) y regresivas (V_i^-) y se derivan las variables definidas como la onda progresiva normalizada (a_i) y la onda regresiva normalizada (b_i) ecuación (2.38 y 2.39) también denominadas ondas de potencia.

³ En circuitos de microondas V_i e I_i dependen del punto sobre la línea de transmisión, del acceso i donde se realiza la medición.

$$a_i = \frac{V_i^+}{\sqrt{Z_{0i}}} \quad (2.38)$$

$$b_i = \frac{V_i^-}{\sqrt{Z_{0i}}} \quad (2.39)$$

Las ondas progresivas y regresivas están relacionadas también con las tensiones y corrientes en cada puerto respecto a la impedancia de referencia (ecuaciones 2.40 y 2.41)

$$a_i = \frac{V_i + Z_{0i} \cdot I_i}{2 \cdot \sqrt{Z_{0i}}} \quad (2.40)$$

$$b_i = \frac{V_i - Z_{0i} \cdot I_i}{2 \cdot \sqrt{Z_{0i}}} \quad (2.41)$$

Finalmente, la matriz de dispersión \underline{S} (Scattering Matrix) $|S_{ij}|$, es la que nos relaciona el vector de ondas de potencia (\bar{b}) con el vector de ondas de potencia (\bar{a}) como sigue

$$\bar{b} = \bar{S} \cdot \bar{a} \quad (2.42)$$

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1N} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{N1} & S_{N2} & \dots & S_{NN} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_N \end{bmatrix}$$

Cálculo de los parámetros S

El parámetro S_{ij} se define como la relación entre la onda de tensión regresiva normalizada (b_i) saliente en cualquier puerto, respecto a la onda de tensión progresiva normalizada (a_i) entrante en un puerto, cuando los puertos restantes cumplen que su onda de potencia entrante (a_k) es cero (2.43).

$$S_{ij} = \left. \frac{b_i}{a_j} \right|_{\substack{a_k=0 \\ k \neq j}} \quad (2.43)$$

Cuando se cumplen las condiciones en (2.43), entonces los elementos en la diagonal principal de la matriz $|S_{ij}|$ proporcionan información de la relación entre la onda que sale y la onda que incide (*onda reflejada/onda incidente*) (2.44), definida como coeficiente de reflexión en el puerto i : ($S_{ii} = \Gamma_{ii} = \rho_{ii}$).

$$S_{ii} = \left. \frac{b_i}{a_i} \right|_{\substack{a_k=0 \\ k \neq i}} = \left. \frac{V_i^-}{V_i^+} \right|_{\substack{a_k=0 \\ k \neq i}} \quad (2.44)$$

De otro lado, los parámetros S fuera de la diagonal principal de la matriz $|S_{ij}|$ proporcionan información de la relación de la onda de tensión que sale por el puerto i respecto a la onda de

tensión que incide en el puerto j , multiplicada por un factor (2.45). De esta manera se define el coeficiente de transmisión del puerto j al puerto i : $S_{ij} = \tau_{ij}$.

$$S_{ij} = \left. \frac{b_i}{a_j} \right|_{\substack{a_k=0 \\ k \neq j \quad k \neq i}} = \sqrt{\frac{Z_{0j}}{Z_{0i}}} \cdot \left. \frac{V_i^-}{V_j^+} \right|_{\substack{a_k=0 \\ k \neq j \quad k \neq i}} \quad (2.45)$$

Lograr que la onda de potencia en los puertos sea cero ($a_k = 0$) es posible, basta solo con analizar su definición (2.46). Como en la matriz de impedancia y admitancia se requiere dejar el circuito abierto o en cortocircuito, por tanto, en cada uno de los puertos debe garantizarse que la relación tensión y corriente en el puerto k debe ser igual a la impedancia de referencia del puerto para anular la onda de potencia incidente.

$$a_k = \frac{V_k + Z_{0k} \cdot I_k}{2 \cdot \sqrt{Z_{0k}}} = 0 \quad (2.46)$$

$$V_k + Z_{0k} \cdot I_k = 0 \quad (2.47)$$

$$\frac{V_k}{-I_k} = Z_{0k} = Z_L \quad (2.48)$$

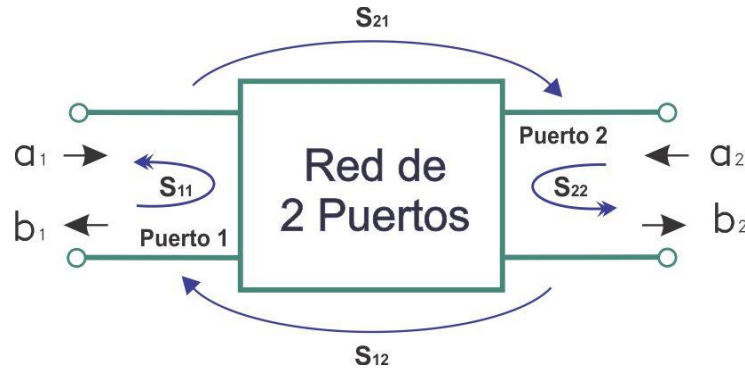


Figura 15. Red de dos puertos: Ilustra la onda incidente, reflejada y transmitida.

La matriz de parámetros S , se obtiene directamente con el VNA. El coeficiente de dispersión está determinado por la relación

$$S_{11} = \frac{V_1^-}{V_1^+} \quad (2.33)$$

Los parámetros de reflexión están definidos por el otro puerto terminado con cargas acopladas que permiten la reflexión. En general, es posible describir una red de dos puertos

$$\begin{bmatrix} V_1^- \\ V_2^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1^+ \\ V_2^+ \end{bmatrix}, \quad (2.34)$$

S_{21} y S_{12} son llamados coeficientes de transmisión.

Aquí el parámetro S_{11} es denominado *pérdidas de retorno o coeficiente de reflexión*, indica, la cantidad de señal que regresa al puerto incidente, al parámetro S_{21} *pérdidas de inserción o coeficiente de transmisión*, es una medida de la cantidad de señal que se pierde cuando se “inserta” a través del interconector.

Para una frecuencia única, la señal reflejada o transmitida es una constante. Cuando se tiene en uno de los puertos una señal que incide, la señal que regresa al puerto será una señal sinusoidal de igual frecuencia, pero con diferente amplitud y fase de acuerdo con el tiempo de retardo característico de las líneas de transmisión[49].

2.4 Métodos de Deposición de películas delgadas

El desarrollo de materiales avanzados se vio impulsado a finales de la primera mitad del siglo XX a raíz del desarrollo tecnológico durante el conflicto bélico mundial de la época. Este impulso permitió desarrollos en la síntesis de nuevos materiales (por ejemplo, perovskitas ABO_3 como $BaTiO_3$) [50],[51], y un mejor entendimiento de los mismos, junto con el descubrimiento de innumerables aplicaciones gracias a la formulación de nuevas teorías fenomenológicas que ayudaron a describir con gran precisión los materiales ferroeléctricos. Las películas delgadas de perovskita a mediados de los años 80 comienzan con la deposición exitosa de películas delgadas de PZT seguido de una rápida expansión de la investigación en el campo de la fabricación de películas de materiales ferroeléctricos. En décadas recientes, las películas ferroeléctricas han sido objeto de estudio con trabajos teóricos y experimentales, que han logrado avances significativos en deposición, caracterización, investigación de propiedades, diseño y miniaturización de dispositivos. En particular, algunos métodos de crecimiento epitaxial para crecimiento de estructuras ferroeléctricas de película delgada, hacen posible preparar películas ferroeléctricas ultrafinas libres de defectos y de cristal único, pero la síntesis requiere de sofisticados equipos y componentes químicos con complejas propiedades, frente a la síntesis para fabricar películas delgadas a partir de sustancias simples (por ejemplo, Si) o compuestos binarios (por ejemplo, GaAs y ZnO), el crecimiento epitaxial puede ser considerado más complejo.

En la actualidad, diferentes técnicas de crecimiento de películas delgadas ferroeléctricas se encuentran disponibles. Principalmente podemos mencionar la epitaxia por haces moleculares (MBE), la evaporación al vacío (VE), deposición por láser pulsado (PLD), el método de pulverización catódica (SM), deposición de solución química (CSD), deposición química de vapor (CVD), deposición de la capa atómica (ALD), entre otros, y pueden ser generalmente divididos en dos grandes categorías: físicos y químicos.

2.4.1 Crecimiento físico de películas delgadas

En el proceso de crecimiento de películas delgadas se distinguen tres etapas sucesivas: (1) producción de las especies atómicas, moleculares y/o iónicas, (2) transporte de las especies producidas a través de un medio, y (3) condensación de éstas sobre el sustrato para formar un recubrimiento.

Los procesos de nucleación y crecimiento en una película delgada se resumen en los procesos estadísticos de nucleación, el crecimiento controlado en la superficie de difusión, la formación de una estructura de red y su posterior llenado para producir una película continua[52]. La formación de película delgada sobre sustratos de cristal limpio puede clasificarse de acuerdo con los parámetros termodinámicos del proceso de deposición y de la superficie del sustrato, la nucleación inicial y el crecimiento se pueden clasificar en tres diferentes modos de crecimiento que se ilustra en la Figura 16.

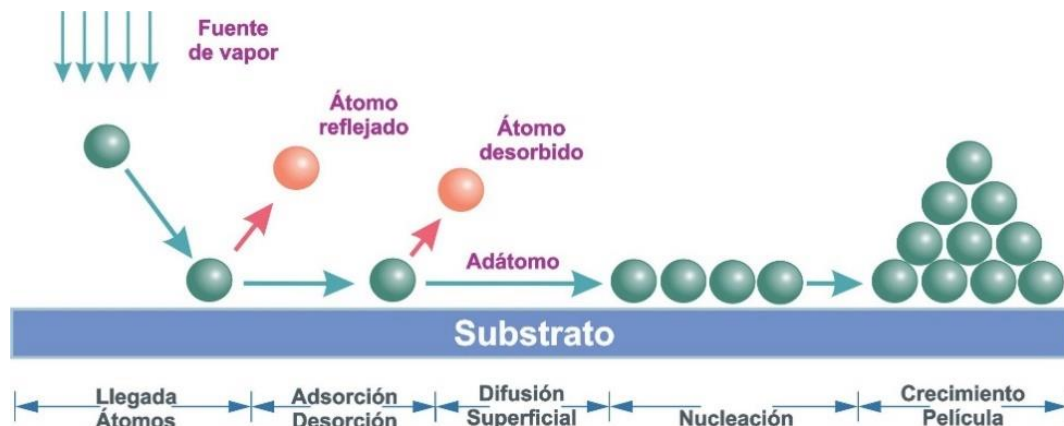


Figura 16. Etapas sucesivas del crecimiento de capas delgadas

- (1) modo de crecimiento de la isla (Modo Volmer – Weber)
- (2) modo de crecimiento capa por capa (modo Frank – Van der Merwe)
- (3) modo Stranski – Krastanov

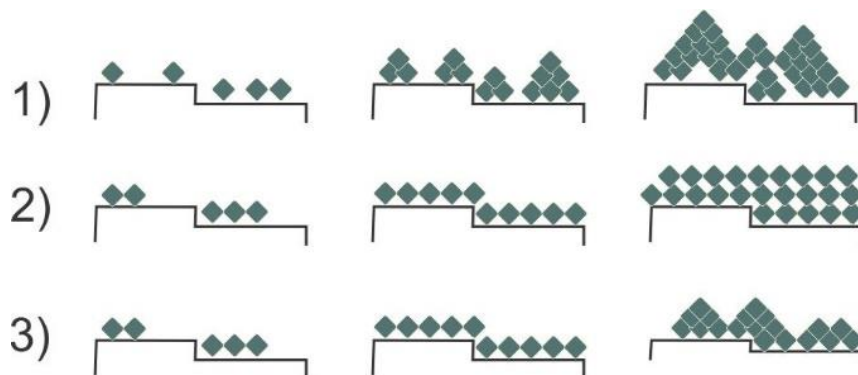


Figura 17. Tipos de crecimiento en películas delgadas

El crecimiento de película delgada en modo capa por capa ocurre cuando los núcleos más pequeños se extienden sobre el sustrato en dos dimensiones, debido a que es mayor la interacción entre átomos o moléculas del sustrato frente a los átomos presentes en su superficie. Este hecho determina el ángulo de mojabilidad θ que en esta situación es cercano a cero. (ver Figura 17).

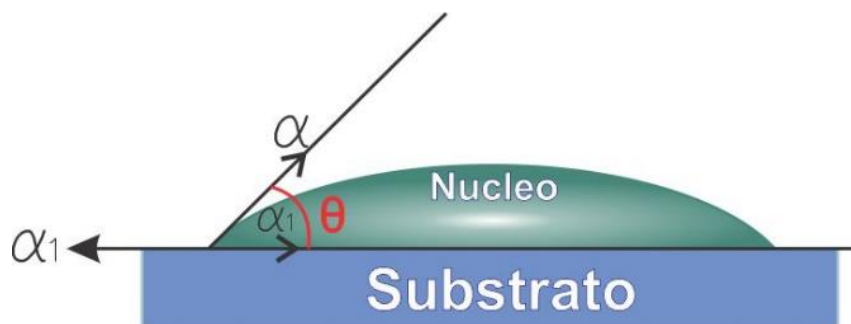


Figura 18. Ángulo de contacto que forma un líquido con la superficie del sólido.

A medida que aumenta el número de capas se reduce la intensidad de interacción entre especies atómicas. Este modo de crecimiento usualmente sucede cuando el sustrato y la película son materiales homogéneos o algunos materiales diferentes en particular como el crecimiento epitaxial de materiales semiconductores y óxidos. Cuando el ángulo θ de mojabilidad es mayor de cero, la unión entre especies atómicas es mayor que la del sustrato, facilitando la unión fuerte de especies atómicas mostrando un crecimiento numeroso de islas tridimensionales del núcleo (Figura 17-1). Cuando el material del sustrato y la película son heterogéneos, suele darse el crecimiento en modo de la isla. El modo Stranski – Krastanov se configura en la situación cuando las películas delgadas primero crecen en dos dimensiones en modo capa por capa, y luego crecen de forma tridimensional en modo isla (Figura 17-3).

La forma de crecimiento de película delgada más aceptada es el crecimiento epitaxial, que se refiere a la formación de una capa superior de un solo cristal extendida sobre un sustrato cristalino.

2.4.2 Crecimiento químico de películas delgadas

Los métodos químicos para la deposición de la película delgada se han consolidado como métodos de uso común que permiten conseguir espesores deseados con uniformidad, además de ser más económicos y caracterizarse por un control flexible en componentes químicos y reactivos.

En la fabricación de materiales de perovskita se han empleado con éxito técnicas como sol-gel, el quelato y la descomposición metal orgánica [53]. Hoy en día la síntesis de película delgada ferroeléctrica tiende a ser tarea exclusiva de algunos métodos, incluido la deposición de solución química (CSD) ampliamente utilizada, deposición de vapor (ECV), el método hidrotermal electroquímico y la deposición avanzada de capa atómica[54].

2.4.3 Películas delgadas ferroeléctricas fabricadas por pulverización catódica (Sputtering)

El método de pulverización catódica es un método de deposición de vapor físico ampliamente utilizado, basado en un mecanismo donde una superficie es bombardeada con partículas altamente energéticas (iones acelerados), causando el desprendimiento de los átomos de la superficie objetivo [55]. Los átomos expulsados son condensados en la superficie de un sustrato para favorecer la formación de la película delgada y en el mismo proceso los electrones secundarios eyectados desde la superficie del material son vitales para el mantenimiento del plasma.

Esta técnica con parámetros de deposición específicos comparte la característica principal de la técnica PLD, es decir, transfiere las propiedades estequiométricas del material objetivo a la película en crecimiento. Este hecho lo hace adecuado para crecimiento de películas de compuestos complejos como películas de materiales ferroeléctricos.

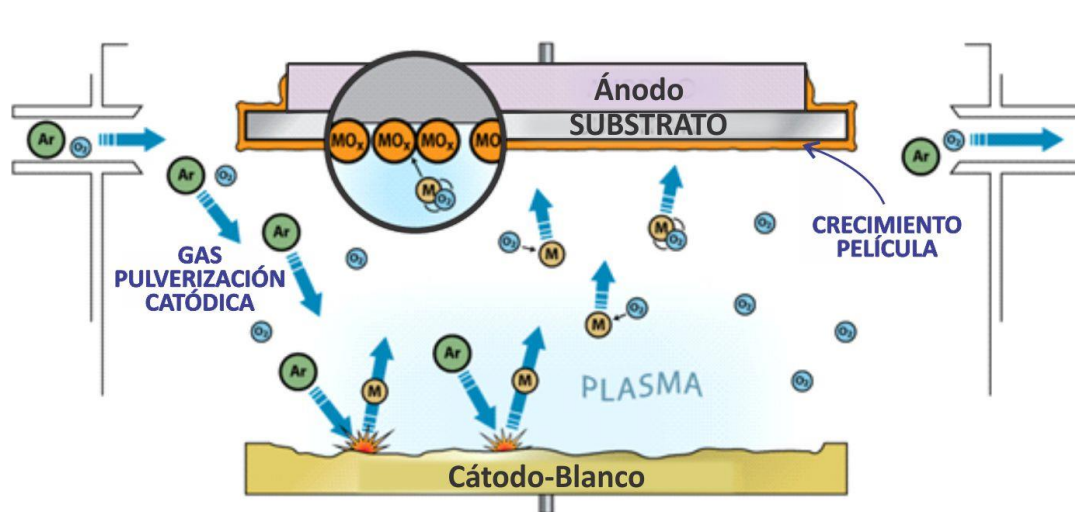


Figura 19. Muestra esquemáticamente un sistema básico de pulverización catódica y el mecanismo de pulverización catódica[56].

Para la fabricación de películas ferroeléctricas complejas, diferentes materiales se pulverizan a diferentes velocidades, por lo tanto, la tasa de deposición es pieza fundamental en el componente estequiométrico final. Otro aspecto importante tiene que ver con la energía cinética de los iones incidentes necesaria para formar el plasma, en especial para compuestos que contienen elementos pesados volátiles [57] como PZT. En el proceso de pulverización es importante controlar la presión para controlar la estructura de la superficie, también la temperatura del sustrato determina el modo de crecimiento de la película junto con otros factores como la polarización de voltaje y la posición del sustrato que son determinantes para la disminución de defectos.

2.4.4 Películas delgadas ferroeléctricas fabricadas por deposición de solución química-(CSD) (Método Sol-Gel)

Proceso de CSD, también llamada Sol-Gel es una técnica química húmeda, ampliamente usada para la fabricación de materiales cerámicos nano estructurados y películas delgadas.

El proceso de Sol-Gel involucra la conversión de un precursor en solución (usualmente sales metálicas o alcóxido metálico) en un sólido inorgánico nano estructurado a través de reacciones de polimerización inorgánica catalizadas por agua. En general, los alcóxidos metálicos (RO-M) son ampliamente utilizados como precursores debido que reaccionan fácilmente en presencia de agua.

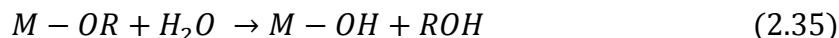
R- Grupo Alquilo

O-Átomo de Oxígeno

M-Ion Metálico

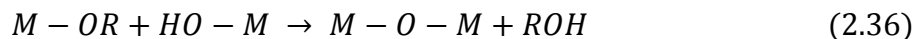
Al utilizar alcóxidos, estos deben disolverse en alcohol, puesto que estos no son fácilmente solubles en agua, por tanto, su principal reactante (agua) actúa como un catalizador. El método Sol-Gel involucra dos reacciones en dos etapas; dos etapas restantes son necesarias para favorecer la condensación y el secado del Gel.

Etapa 1. Hidrólisis



En esta etapa el alcóxido metálico es convertido a hidróxido metálico en presencia de agua. Cuando el alcóxido metálico es usado como un precursor, este debe ser disuelto en alcohol y se espera que reaccione por la presencia de agua. El alcóxido metálico diluido en alcohol se mezcla con agua un largo periodo de tiempo y se obtiene un hidróxido metálico en forma de suspensión coloidal suave (reacción de hidrólisis).

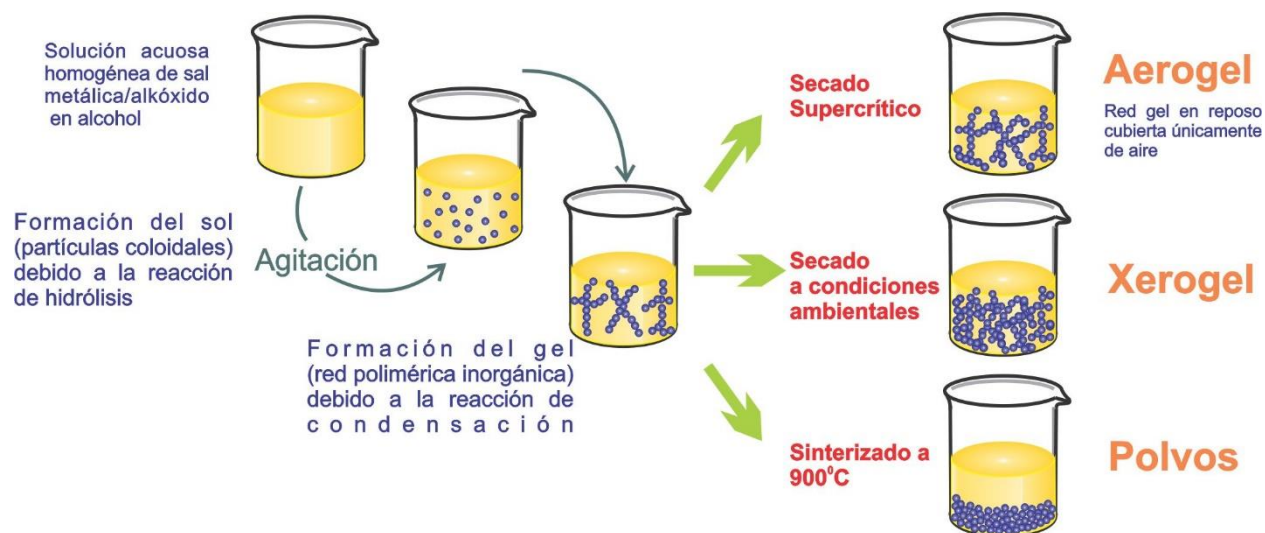
Etapa 2. Condensación



Involucra la conversión de una solución homogénea en un “Sol⁴” debido a la reacción de hidrólisis, donde el grupo alcóxido (OR) es reemplazado vía ataque químico nucleofílico al átomo de oxígeno de las moléculas de agua, teniendo por resultado la liberación de alcohol y la formación del hidróxido de metal (Sol).

Etapa 3. Formación de “Gel” por condensación

⁴ A la dispersión estable de partículas coloidales de precursores en un solvente se le denomina “Sol”



La solución coloidal se guarda para envejecimiento. Mientras esto sucede se favorece la condensación de la solución y la reacción entre las especies hidróxido-metal y alcóxido alcanzan (M-O-M), es decir, formación de conexiones logrando una curva orgánica donde se han movido redes con liberación de $H_2O/R - OH$. El proceso de condensación continua y finalmente resulta la formación de “Gel” semi sólido con una red inorgánica porosa rígida e interconectada, recubierta completamente de fase líquida. Esta transformación es denominada transición Sol-Gel.

Etapas 4. Secado de “Gel”

Aquí sucede la remoción de la fase líquida de la red de Gel. Este proceso puede realizarse de diferentes maneras: (1) Cuando el medio del Gel es secado por remoción del líquido solvente (bajo condiciones críticas) sin destrucción de la red de Gel, se produce “Aerogel”. (2) Cuando el solvente es deshidratado bajo condiciones ambiente (remover los grupos R-OH), se produce “Xerogel”. (3)

Figura 20. Etapas del proceso Sol-Gel

Cuando la red Gel es sintetizada a alta temperatura (900°C), el resultado completo es la densificación, descomposición y finalmente el colapso de red gel en polvo. A pesar de problemas reportados en la calidad de la película, como la baja compactación, la corriente de fuga derivada de defectos y dislocaciones introducidas durante el tratamiento térmico y morfología superficial insatisfactoria, comparado con otros métodos de formación de película delgada predomina el uso de la técnica CSD. El éxito de fabricación a gran escala de películas delgadas ferroeléctricas es evidente con la técnica Sol-Gel [58], [59].

2.4.5 Conclusión

En este capítulo hemos examinado la ferroelectricidad como fenómeno y como propiedad principalmente de los materiales cerámicos policristalinos que poseen estructura tipo perovskita. Se han mencionado las propiedades de los materiales ferroeléctricos, destacando la reversibilidad de la polarización con la aplicación de un campo eléctrico, la dependencia de la polarización con la temperatura y las deformaciones mecánicas.

Se consideró la caracterización dieléctrica de materiales como técnica encargada de estudiar el comportamiento propio de los materiales en respuesta a un estímulo electromagnético. De igual forma se hizo una revisión de las propiedades que fundamentan la caracterización dieléctrica y los diferentes procesos que rigen la permitividad total de los materiales dependientes de la frecuencia. Entre los métodos utilizados para medir las propiedades dieléctricas, fueron considerados los métodos resonantes y no resonantes, los basados en propagación de ondas de transmisión, que involucran los parámetros de dispersión S . Especialmente se revisó el método de guías de ondas coplanares (CPW), por ser el método seleccionado para lograr una parte de los objetivos del presente trabajo. La consideración del método resonante de guía de ondas coplanar propone una detallada revisión de los fundamentos teóricos y la consideración de una aproximación a la solución analítica para determinar la constante dieléctrica e impedancia característica de la guía de onda coplanar.

Se abordaron conceptos como la atenuación en una línea de transmisión, la frecuencia de resonancia en circuitos RLC de conexión serie y paralelo, el factor de calidad como indicador que da cuenta de las pérdidas en un elemento resonador en frecuencias de microondas.

El estado del arte de caracterización en materiales ferroeléctricos hace mención de las principales técnicas de caracterización de películas ferroeléctricas tanto delgadas como gruesas. La descripción incluye técnicas de caracterización material (composición, estructura y superficie), caracterización dieléctrica, mecánica y de propiedades térmicas.

Finalmente, un aparte dedicado a las generalidades de las películas delgadas ferroeléctricas hace referencia a la evolución de las películas ferroeléctricas las particularidades y clasificación de las técnicas de crecimiento. La técnica de deposición de solución química (CSD), conocida como Sol-Gel, tiene un aparte especial en el actual trabajo, debido a su pertinencia en el alcance los objetivos planteados en la presente tesis, por tanto, se realizó una completa descripción del proceso químico involucrado.

Capítulo 3

METODOLOGIA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

La etapa experimental fue desarrollada siguiendo el programa a continuación mostrado:

3.1 Diseño de las guías de ondas coplanares (CPW)

3.2 Diseño del elemento resonador distribuido acoplado en la CPW

4.1 Fabricación de las guías de onda coplanares CPW por la técnica de ablación laser

4.2 Preparación de los materiales ferroeléctricos

4.4.2 Obtención del compuesto Titanato de Bario ($BaTiO_3$) por medio del proceso de solución química CSD (Sol-Gel)

4.2.3 Deposición y sinterizado de películas delgadas de Titanato de Bario ($BaTiO_3$) sintetizado sobre sustratos monocristalinos⁵ de Alúmina (Al_2O_3) y Silicio (Si).

4.2.4 Procedimiento para la deposición de solución química CSD (Sol-Gel) sobre sustratos de Alúmina con metalización en oro

3.1 Diseño de las guías de ondas coplanares (CPW)

El trabajo de diseño de la guía de ondas coplanar CPW, inicia con una etapa de consideraciones geométricas que determinan sus características dieléctricas finales. Por tanto es indispensable tener en cuenta el hecho que las líneas de señal y de tierra estén contenidas en el mismo plano y que el grosor (t) de la metalización al ser menor que las dimensiones w y g , hará que las pérdidas por radiación se vean reducidas, y que la relación w/s determine la impedancia característica del circuito, para lo cual como herramienta primaria de diseño se analizaron las consideraciones geométricas sugeridas por la curva que relaciona las dimensiones w/s .

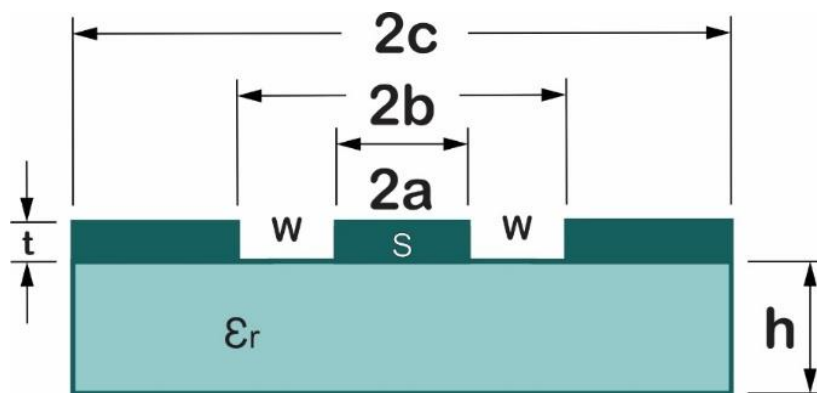


Figura 21. Sección transversal de línea de transmisión coplanar CPW.

En una segunda etapa se utiliza la técnica de mapeo conforme como recurso analítico esencial, que nos permite conseguir expresiones aproximadas y así calcular la impedancia

⁵ Cristal monocristalino es un material en el que la red cristalina es continua, ininterrumpida por bordes de grano hasta los límites de la muestra.

característica (Z_0) y constante dieléctrica efectiva (ϵ_{eff}) de la guía de ondas bajo condiciones cuasi estáticas. Una tercera y final etapa de diseño encargada de optimizar los resultados de las dos primeras, se realiza con ayuda del software de simulación electromagnética CST Studio®.

Nuestro diseño se debe ajustar a requerimientos dimensionales que garantizan compatibilidad de adaptación en la transición guía-coaxial. La Figura 21 muestra la disposición geométrica de los diferentes elementos que componen la línea de transmisión, donde la relación a/b que define la impedancia característica del dispositivo, es seleccionada inicialmente mediante el uso de la Figura 22.

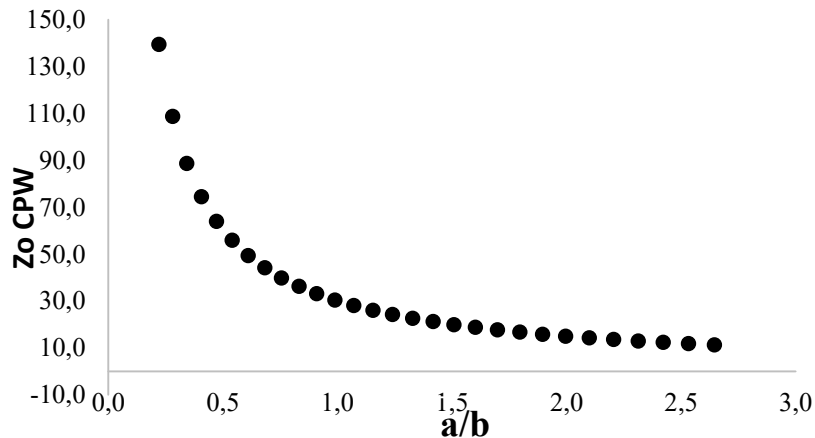


Figura 22. Dependencia de la impedancia característica con la relación a/b

El espesor de la metalización (t) y la altura del dieléctrico (h) están determinadas por el sustrato de alúmina (Al_2O_3) a utilizar, de constante dieléctrica $\epsilon_r = 9.8$. Las dimensiones del conductor central (s), los planos de tierra (g) y la separación entre conductor central y la tierra (w) se resuelven con ayuda de una calculadora de parámetros CPW de autoría propia. En la Tabla 2, se muestran los resultados.

Tabla 2.

Dimensiones calculadas para la CPW

Elemento	Equivalencia	Longitud (μm)
S	2a	500
W	b-a	210
G	c-b	2040
L	2c	5000

La expresión para la permitividad efectiva relativa independiente del espesor (t) e impedancia característica (Z_0) del conductor están dadas por las ecuaciones cuasi estáticas de mapeo conforme (2.14) y (2.12) respectivamente[25]. Los valores reportados en la Tabla 2 se utilizaron para encontrar una aproximación de las propiedades dieléctricas. Estos resultados fueron verificados y optimizados con ayuda del software *CST Studio*TM.

3.2 Diseño del elemento resonador distribuido acoplado en la CPW

En frecuencias de microondas una línea de transmisión se considera un parámetro distribuido. Por tanto, el elemento resonador acoplado en el conductor central de la CPW debe ser comparable en tamaño con la longitud de onda para la que se diseña. La figura 11 muestra el tipo de resonador utilizado en la presente tesis. Consiste en una línea de transmisión abierta en los dos extremos. En ella los campos eléctrico y magnético están restringidos a cumplir condiciones de contorno. De acuerdo a [48] un resonador se comportará como un circuito paralelo resonante si la longitud es de $\lambda/2$ o un múltiplo entero de $\lambda/2$, por el contrario, un resonador de $\lambda/2$ corto-circuitado se comportará como un circuito en serie. La frecuencia de resonancia se define como la velocidad de fase v_{fase} dividida en el doble de la longitud del resonador L .

$$f_0 = \frac{v_{fase}}{2L} \quad (3.1)$$

A fin de evitar pérdidas de inserción en el parámetro S_{21} y la consecuente disminución en SNR (relación señal-ruido) la longitud (w_g) no debe ser demasiado grande, No obstante, la distancia mínima (w_g) está sujeta a limitaciones de orden tecnológico que determina la resolución de fabricación; de acuerdo con esto se fija $w_g = 100 \mu m$. Para determinar la longitud óptima del conductor central (L) que permita la propagación de al menos los tres primeros armónicos de f_0 de una CPW, por tanto, se utilizó la ecuación (3.2) [60] para la construcción de la Figura 23, donde se muestra la dependencia de la longitud (L) en función de la constante dieléctrica efectiva (ϵ_{eff}) y la frecuencia, para un rango de frecuencias y constante dieléctrica efectiva (ϵ_{eff}) en que se tiene interés.

$$f_0 = \frac{nc}{L\sqrt{2(1 + \epsilon_{eff})}} \quad (3.2)$$

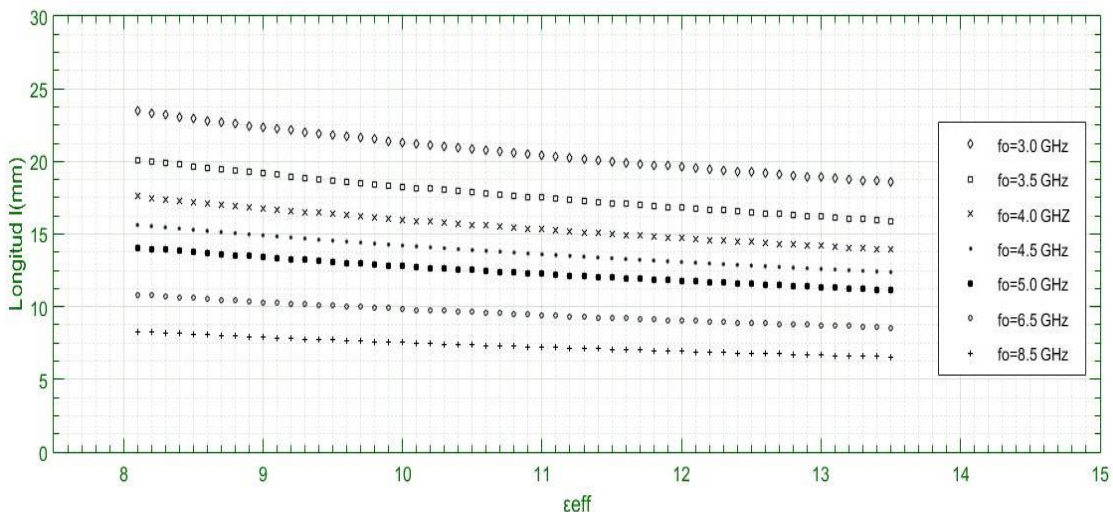


Figura 23. Dependencia de la longitud (L) del elemento resonador en la CPW para diferentes frecuencias

La elección de $\lambda/2 = L$ óptima se realizó mediante la construcción de un histograma en base a los datos utilizados en la construcción de la Figura 23, centrando el análisis en las frecuencias y ϵ_{eff} requeridas. El polígono de frecuencia resultante (histograma) mostrado en la Figura 24, evidencia que la longitud $L = 15.55 \text{ mm}$ es la mitad del intervalo donde se agrupa el mayor número de repeticiones, por tanto, la longitud de diseño inicialmente se asume como $L = 15 \text{ mm}$ que, con ayuda de la ecuación (3.2), se obtiene $f_0 = 4.30 \text{ GHz}$. Finalmente, se elige la longitud del resonador $L = 18 \text{ mm}$ para una $f_0 = 3.59 \text{ GHz}$, de acuerdo con los resultados de simulaciones realizadas en el simulador electromagnético *CST Studio*TM, garantizando que los picos de resonancia estén lo más centrados posibles en el rango de frecuencias 1.0-8.5 GHz. El modelo de diseño experimental final se muestra en la Figura 28.

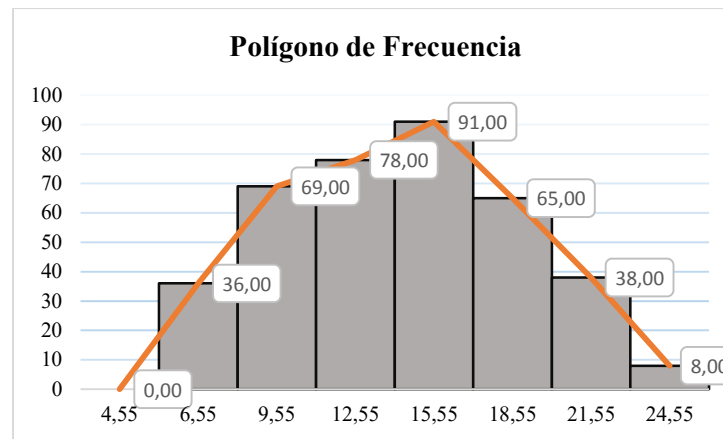


Figura 24. El histograma muestra la longitud óptima para el elemento resonador de la línea de transmisión CPWR

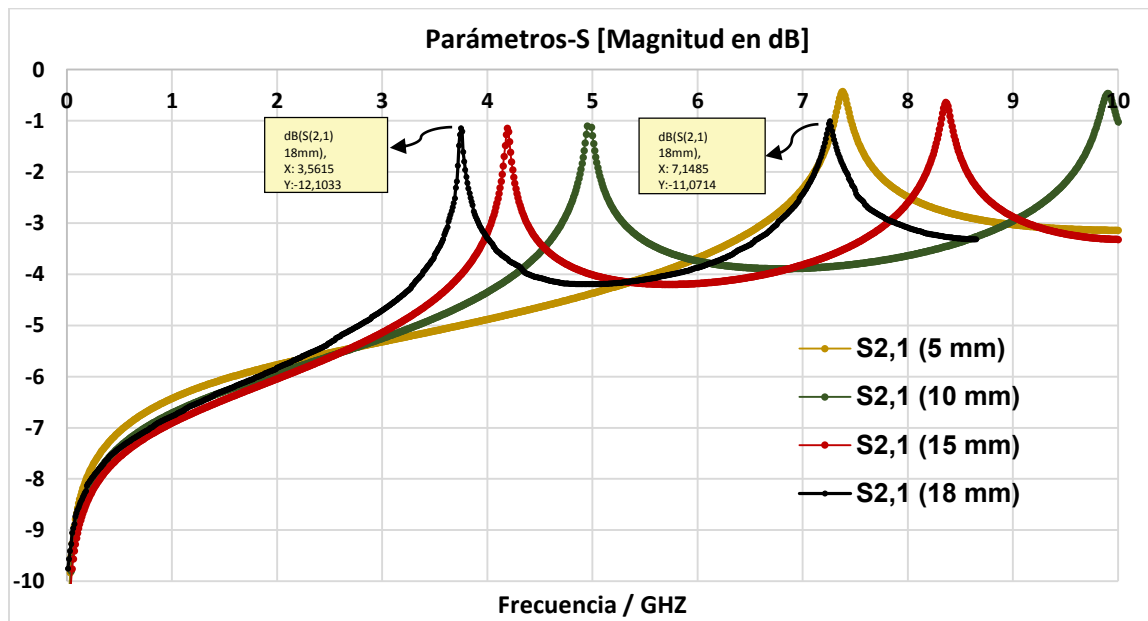


Figura 25. Frecuencia de resonancia vs pérdidas de inserción ($S_{2,1}$). Simulaciones realizadas con *CST Studio*® para diferentes longitudes (L) del resonador.

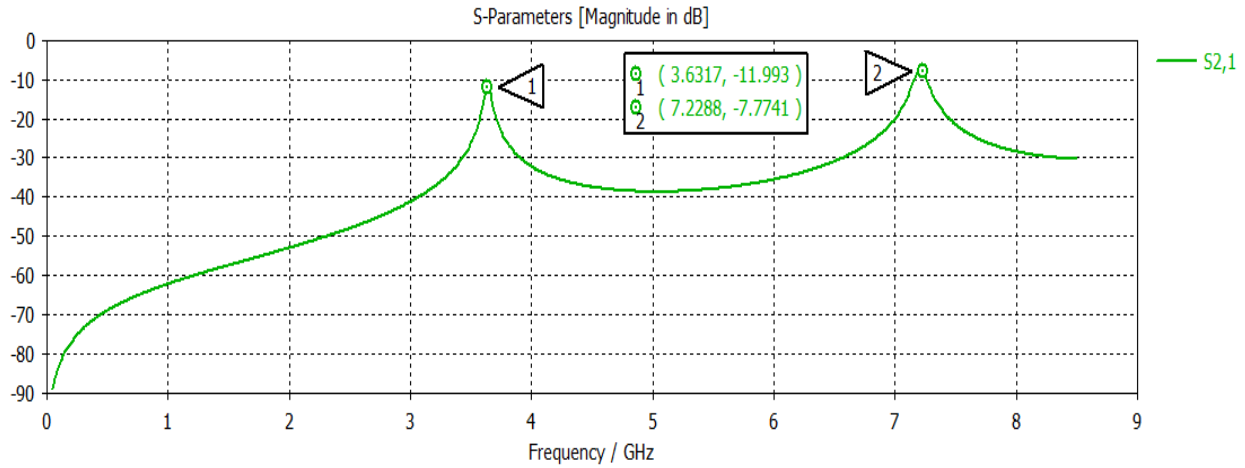


Figura 26. Frecuencia de resonancia vs pérdidas de inserción ($S_{2,1}$), ($S_{1,2}$). Simulaciones realizadas con CST Studio® para longitud del resonador ($L=18\text{mm}$)

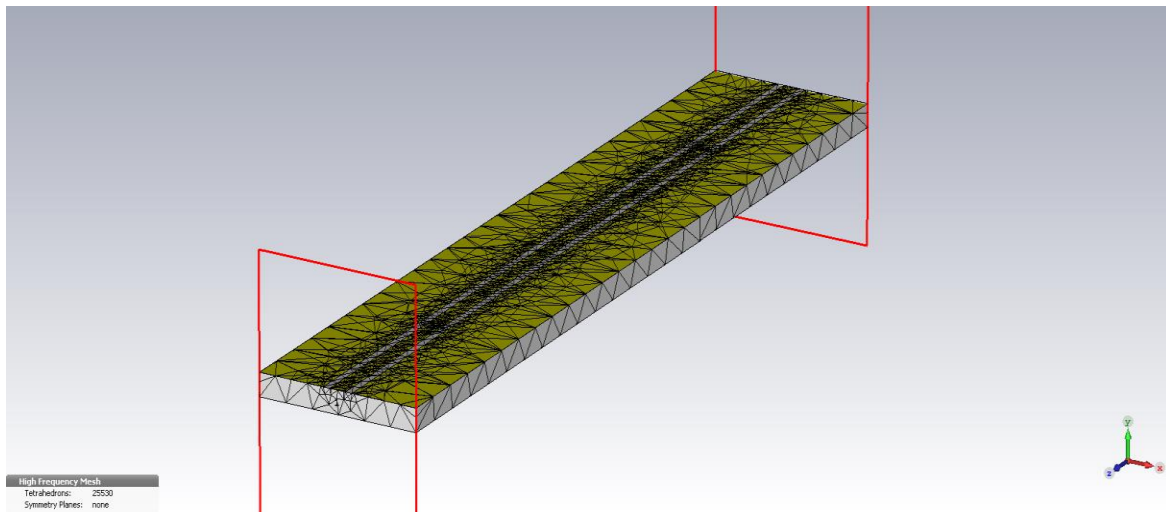


Figura 27. Simulación CPW con CST Studio® para longitud del resonador ($L=18\text{mm}$)

Las dimensiones calculadas para el diseño de los elementos de la CPW que se muestran en la Tabla 1, fueron verificadas y optimizadas con ayuda del software CST Microwave Studio®. El diseño experimental definitivo puede observarse en la Figura 28.

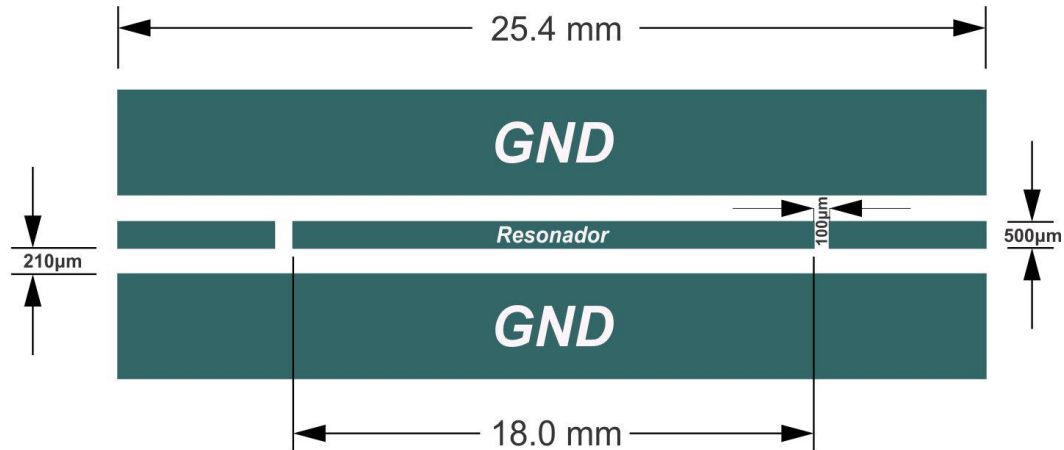


Figura 28. Diseño experimental de la CPW

3.4 Caracterización

Los equipos utilizados para la caracterización de los materiales medidos con la CPW y de los recubrimientos obtenidos sobre los substratos monocristalinos se describen a continuación.

3.4.1 Viscosidad

La medida de resistencia al flujo de cada uno de los fluidos utilizados se llevó a cabo utilizando un viscosímetro capilar de Ostwald mostrado en la Figura 36. El dispositivo aprovecha la fuerza de la gravedad que impulsa el fluido a través del capilar y puede medir viscosidad en el rango 0.8-8.0 cps.

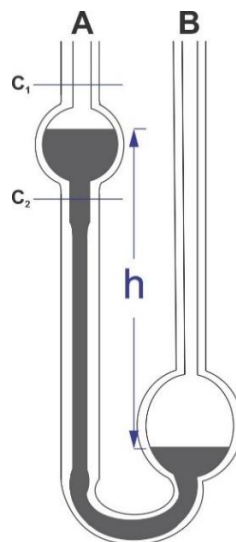


Figura 29. Viscosímetro capilar de Ostwald

La lectura de viscosidad se realiza ingresando el fluido a ser medido por el orificio marcado A, por succión desde el orificio B se eleva el nivel de líquido hasta justo arriba del nivel C1. Una vez se elimina el efecto de succión, se permite que fluya por gravedad el líquido registrando el tiempo que tarda en recorrer la distancia C1-C2.

La expresión utilizada para el cálculo de la viscosidad es:

$$\eta = \eta_o \frac{(t * \rho)}{(t_o * \rho_o)} \quad (3.3)$$

Donde:

η : Viscosidad dinámica del líquido a medir ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)

η_o : Viscosidad dinámica del líquido patrón

t : Tiempo transcurrido entre las marcas C_1 y C_2

t_o : Tiempo transcurrido entre las marcas C_1 y C_2 del líquido patrón

ρ : Densidad el líquido a medir

ρ_o : Densidad el líquido patrón

Es posible realizar la medición directamente utilizando la constante K de corrección de la energía cinemática ($HC=0.035$), midiendo únicamente el tiempo en segundos[61].

3.4.2 pH

El potencial de hidrógeno o cantidad de iones de hidrogeno presentes en una sustancia determinada, se denomina pH. Este parámetro fue medido para todas las sustancias bajo estudio en el presente trabajo. Para tal fin, se utilizó un pH meter Metrohm® 827 pH Lab.

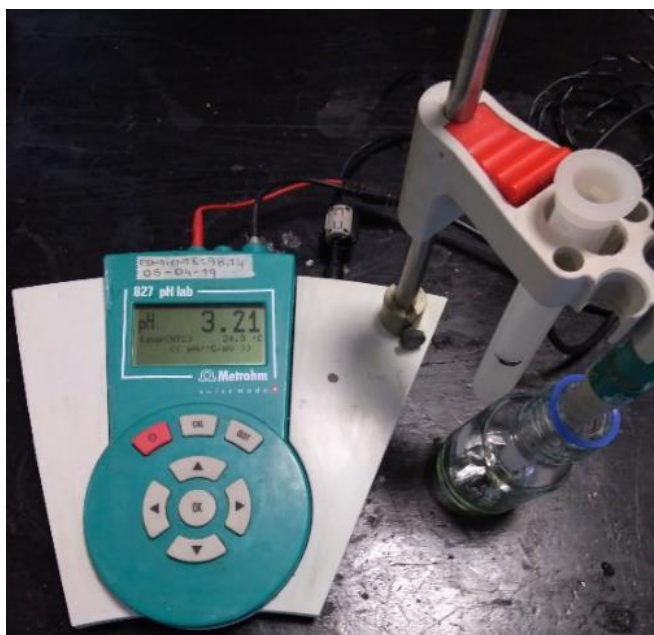


Figura 30. pH meter Metrohm® 827 pH Lab

Tan pronto se obtuvieron los recubrimientos sobre los sustratos monocristalinos de Alúmina y Silicio se sometieron a técnicas de caracterización estructural y superficial que se describen a continuación.

3.4.3 Microscopia de barrido (SEM)

La caracterización morfológica de los recubrimientos obtenidos se realizó mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Nanosurf modelo Easyscan2, con modo de espectroscopia Fuerza vs. Distancia, Fuerza vs. Voltaje en punta disponible en la Universidad EAFIT.

3.4.5 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Para caracterizar los espesores de los recubrimientos fabricados, se obtuvieron perfiles topográficos y mapas bidimensionales de sus superficies con ayuda del microscopio de fuerza atómica marca Nanosurf modelo Easyscan2 AFM, con máxima velocidad de enfoque de 0.1mm/s y magnificación óptica: arriba 12x / lateral 10x. Disponible en la Universidad EAFIT.

3.4.5 Difracción de rayos X (XRD)

El análisis estructural estuvo a cargo de un difractómetro de rayos X tipo XPert PANalytical Empyrean Serie II Modelo 2012, con ánodo del tubo de rayos X de cobre (Cu) (1.540998 \AA). Mediciones realizadas con intensidad de corriente de 30 mA, y diferencia de potencial de 40 kV, y barrido en el rango de $30^\circ - 90^\circ$ (2θ) y condiciones estándar por reflexión de 0.50 segundos y tamaño de paso de 0.020° (2θ) en modo continuo, adicional, se utilizó para las medidas la configuración geométrica de Bragg-Brentano. Disponible en la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.

3.4.6 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Los análisis de composición se analizaron con haciendo incidir sobre los recubrimientos un haz de electrones, donde la interacción produce una variedad de emisiones, incluidos los rayos X. Un detector de dispersión de energía (EDS) se utiliza para separar los rayos X característicos de diferentes elementos en un espectro de energía, y el software del sistema EDS se utiliza para analizar cada espectro de energía con el fin de determinar la abundancia de elementos específicos. El EDS se puede usar para encontrar la composición química de los materiales hasta un tamaño de mancha de unos pocos micrones, y para crear mapas de composición de elementos en un área

ráster⁶ mucho más amplia. En conjunto estas capacidades proporcionan información compositiva fundamental para una amplia variedad de materiales.

Para tal fin, se usaron los siguientes equipos:

- Microscópio de barrido electrónico: SEM Nanosurf modelo Easyscan2
- Microscopio Electrónico de Barrido (termoiónico) JEOL-JSM 6490LV

En cada una de las diferentes muestras examinadas, los análisis fueron desarrollados en diferentes puntos sobre la muestra, con selección aleatoria y de esta forma garantizar un conjunto de mediciones representativas de la muestra.

3.4.7 Caracterización dieléctrica

La caracterización dieléctrica de los materiales seleccionados para determinar sus propiedades dieléctricas en rango de microondas se llevó a cabo utilizando las guías de ondas coplanares fabricadas bajo la descripción en la sección 3.2 y acopladas en su respectivo ensamble coaxial de acuerdo se muestra en la Figura 31 a).

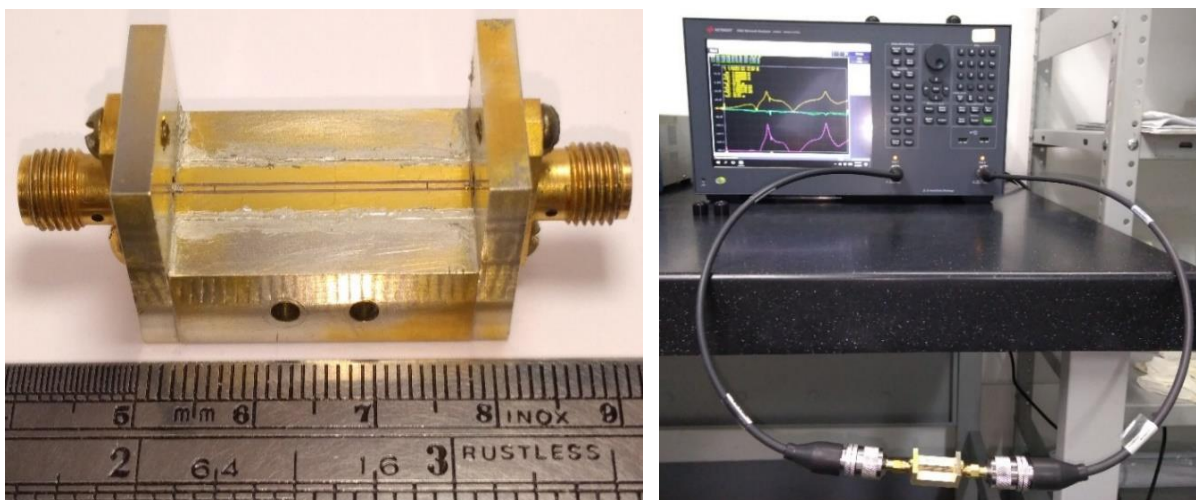


Figura 31. a) Guía de ondas coplanar con ensamble coaxial, b) Analizador vectorial de redes (VNA) con CPW.

La medición de los picos de resonancia en la CPW sin recubrimiento nos proporciona las curvas de calibración que a partir de ellas se analiza el desplazamiento de las curvas resultantes de medir los resonadores recubiertos con el material susceptible a ser medido.

⁶ Una imagen en mapa de bits, imagen ráster (calcos del inglés) o imagen de píxeles es una estructura o fichero de datos que representa una rejilla rectangular de píxeles o puntos de color, denominada matriz, que se puede visualizar en un monitor, papel u otro dispositivo de representación[107].

3.4.8 Curvas de frecuencia de resonancia vs constante dieléctrica relativa (ϵ_r)

La constante dieléctrica de los materiales analizados en con el VNA se evaluaron utilizando las curvas experimentales obtenidas por el autor en [84], para diferentes espesores de películas delgadas depositadas sobre resonadores CPW de dimensiones similares a las planteadas en el presente trabajo.

Capítulo 4

**RESULTADOS Y
ANÁLISIS DE RESULTADOS**

4. Resultados

- **Establecimiento de protocolos para elaboración de materiales ferroeléctricos**

Una minuciosa revisión de la literatura permitió la clasificación de una serie de documentos científicos que describen de la forma más completa posible diferentes protocolos para la síntesis tanto de polvos como películas delgadas de materiales ferroeléctricos, haciendo especial énfasis en materiales como titanato de estroncio (STO), titanato de bario (BTO) y titanato de bario estroncio (BSTO).

En base a estos documentos, se recopiló cierta cantidad de protocolos, se clasificaron por técnica de deposición y por especies químicas a sintetizar. Además, se evaluaron los requerimientos técnicos que permiten la elaboración, síntesis y recocido de los recubrimientos. De acuerdo con esto, el laboratorio de Microingeniería de la universidad EAFIT fue provisto con los elementos básicos necesarios para reproducir los procedimientos descritos en la literatura consultada.

La descripción de la literatura extraída se resume en el Anexo 1.

4.1 Fabricación de la guía de ondas coplanares CPW por la técnica de ablación laser

La fabricación de los resonadores coplanares CPWR se llevó a cabo con un trazador de circuitos electrónicos (plotter) marca LPKF ProtoMats® (Figura 32) que funciona basado en la técnica “Laser Ablation”[63]. Para este fin, se utilizaron substratos Piconics® de Alúmina (Al_2O_3) con $3\mu m$ de metalización en Oro (Au) (Figura 33). Se fabricaron 10 resonadores CPW utilizando un modelo desarrollado en CAD con la configuración mostrada en la Figura 30 y dimensiones de la Tabla 2.



Figura 32. Trazador de circuitos electrónicos marca LPKF ProtoMats® utilizado para la fabricación de las CPW

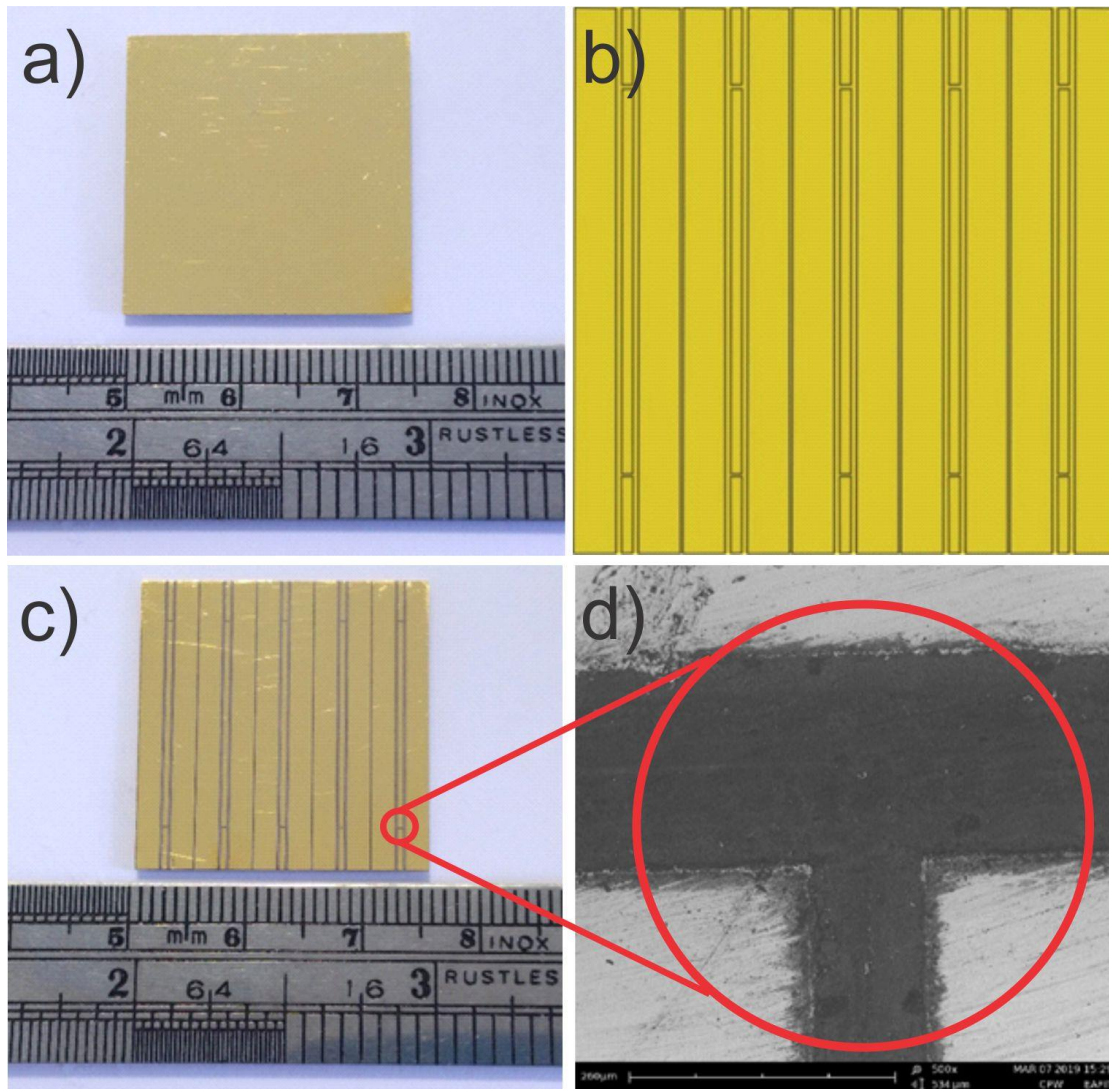


Figura 33. Substratos de Alúmina (Al_2O_3) con metalización en Oro (Au). (a) Virgen, (b) Diseño de varias CPW en CAD (c) Circuitos CPW trazados con Laser Ablation, (d) Imagen SEM, detalle CPW fabricados con Laser Ablation.

4.2 Preparación de los materiales ferroeléctricos

4.2.1 Procedimiento para la deposición con pulverización catódica (Sputtering) de los compuestos Titanato de Bario ($BaTiO_3$) y Titanato de Estroncio ($SrTiO_3$).

Inicialmente se realiza un protocolo de limpieza para los substratos de silicio y el porta substratos que incluye: lavado con desengrasante y abundante agua, seguido de baños en ultrasonido con alcohol isopropílico. Para finalizar, el secado se lleva a cabo con uso de calor.

Inmediatamente después de la limpieza se procede a montar los substratos en el porta substratos, teniendo en cuenta la posición ilustrada en la Figura 31. El recuadro a la derecha de la Figura 31, indica las diferentes posiciones sobre las que se realizó la medida de perfilometría para calcular el espesor.

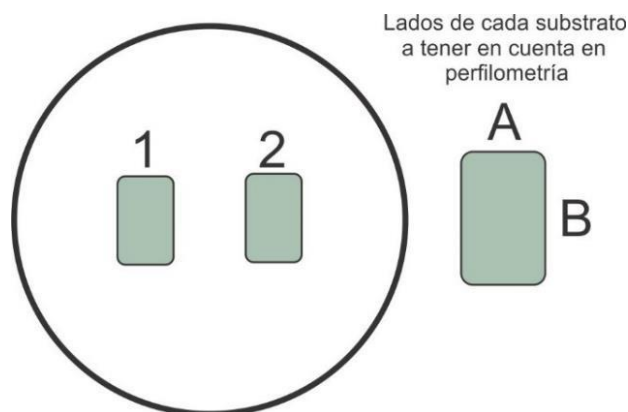


Figura 34. Posición de los substratos en el porta substratos

Las pruebas de rata de crecimiento se desarrollaron bajo los parámetros mostrados en la tabla No.3

Tabla 3.

Parámetros experimentales para determinar la tasa de crecimiento por magnetrón Sputtering con blancos de Titanato de Bario ($BaTiO_3$) y Titanato de Estroncio ($SrTiO_3$).

Blanco	Fabricante	Pureza (%)	Dimensiones (mm)	Presión Vacío (Torr)	Presión de Trabajo (Argón)	Potencia (W) (RF)	Distancia al porta substratos (cm)	Tiempo (min)
$BaTiO_3$	QS Rare Elements LLC	99.99	50.8x3.175 +Cu 3.175	4.8×10^{-3}	2.6 Pa	230	7.00	30
$SrTiO_3$	QS Rare Elements LLC	99.99	50.8x3.175 +Cu 3.175	5.0×10^{-3}	2.6 Pa	150	7.00	30

Las películas de Titanato de Bario (BTO) y Titanato de Estroncio (STO) fueron depositadas sobre substratos de alúmina (Al_2O_3) utilizando blancos en polvo, sin variación de temperatura (250°C). Para la deposición de las películas se utilizó un sistema de pulverización catódica por radiofrecuencia con magnetrón, (r.f. magnetrón Sputtering): dentro de una cámara de vacío, con previo vacío del orden de 5.0×10^{-3} Torr, se hizo circular una corriente de gas Argón de aproximadamente 10 sccm ; una señal alterna de 13,56 Mhz aplicada entre el sustrato y el blanco forma un plasma estable permite el bombardeo iónico del blanco, la evaporación de sus átomos y su posterior condensación sobre el sustrato. Los tiempos de deposición se establecieron en 30 minutos para ambos casos.

Finalmente la tasa promedio de deposición para el $BaTiO_3$ fue de 84 nm/hora y la tasa de crecimiento para el $SrTiO_3$ fue de 153 nm/hora, siendo estas tasas relativamente bajas, bajo la consideración que es necesario recubrir al menos $4\mu m$ de manera que logre superar el grosor de la metalización de oro ($3\mu m$) en las CPW (Figura 35).

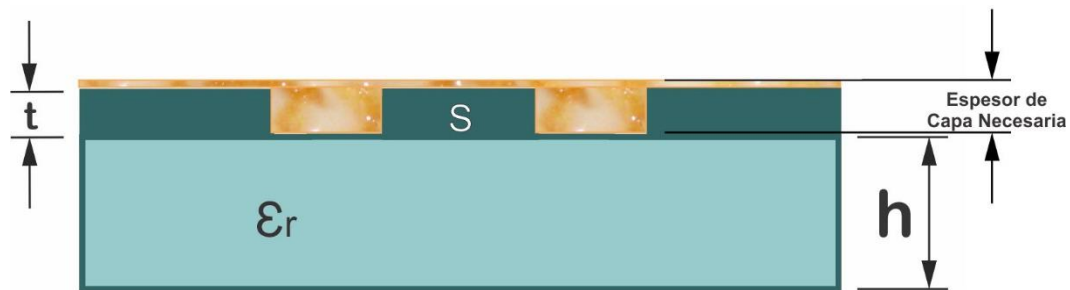


Figura 35. Espesor de capa delgada necesaria para recubrir la superficie de la CPW.

No obstante, el tiempo requerido para el recubrimiento requerido no fue la única dificultad para realizar las deposiciones mediante la técnica de Sputtering. Los blancos tanto de $SrTiO_3$ y $BaTiO_3$ sufrieron daños luego de las pruebas de tasa de deposición. En el caso del segundo blanco, los daños fueron irreparables debido a la potencia suministrada durante las pruebas (Figura 36).

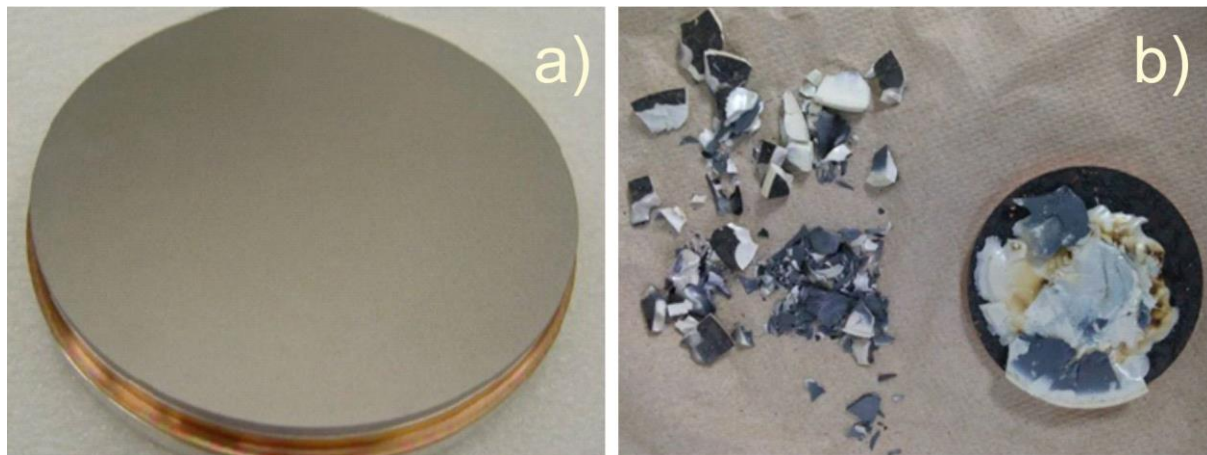
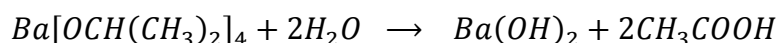


Figura 36. Blanco de $BaTiO_3$. (a) Antes de las pruebas de tasa de crecimiento (b) Luego de las pruebas de tasa de crecimiento.

4.2.2 Obtención del compuesto Titanato de Bario ($BaTiO_3$) por medio del proceso de solución química CSD (Sol-Gel)

La tarea de conseguir las películas delgadas de materiales ferroeléctricos en el presente trabajo, basados en Titanato de Bario ($BaTiO_3$) y Titanato de Estroncio ($SrTiO_3$) se llevó a cabo mediante una reacción química húmeda, comúnmente conocida como Sol-Gel. Esta reacción parte de un precursor en solución (alcóxido metálico) y transcurre mediante subsecuentes reacciones de polimerización inorgánica catalizadas por agua. A continuación, se describen los procedimientos desarrollados basados en protocolos descritos en la literatura.

Considerando que todas las rutas usadas para la preparación de polvos de BTO pueden ser utilizadas para la preparación de películas delgadas de BTO, se utilizó el método Pechini [64] famoso en la preparación de polvos de óxidos metálicos donde los precursores poliméricos son obtenidos a partir de sales metálicas. De acuerdo a [65], se disolvió 0.387g de Acetato de Bario ($Ba(CH_3COOH)_2$) en 3.0 ml agua desionizada a temperatura ambiente (22°C) con agitación constante (300-340 rpm) hasta conseguir disolución completa logrando una solución transparente 0.5M. De esta forma se obtuvo hidróxido de bario y ácido acético.



Seguido, 0.468 ml de Tetra-Isopropóxido de Titanio $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ se mezclaron lentamente con 3.0 ml ácido acético (CH_3COOH) para proporcionar control a la reacción y conseguir finalmente un gel transparente. Esta etapa inicia con una solución de apariencia lechosa tendiente a aclararse a medida que es agitada, formando así un complejo de titanio y alcohol isopropílico (2-propanol).



Las dos soluciones anteriores se mezclaron para formar la solución compleja; la adición de Etilen Glicol (EG) evita la precipitación y estabiliza la reacción. Dicha adición de EG respecto a la cantidad de Ácido Acético utilizado AA/EG se establece en relación 1:1 con la finalidad de conseguir una mezcla compleja de alta viscosidad, por tanto la concentración de AA utilizada fue de 50% de acuerdo a [64]. A partir de la mezcla compleja obtenida y considerando el autor en la referencia [66], el Hidróxido de Bario Octa-hidrato y 2-Metoxi-etanol es la ruta química más acertada para la formación del BTO a partir del Ti(IV) Isopropóxido. La solución compleja final luce un color amarillo traslucido y acidez en el rango $3.21 \leq pH \leq 4.3$.

Tabla 4

Reactivos y relación molar utilizada para la obtención de Titanato de Bario

Reactivo	Distribuidor	Pureza (%)	Peso Molecular (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Concentración Molar Utilizada (M/l)
$Ba[OCH(CH_3)_2]_4$	Emsure ACS	99.0	255.42	2.47	0.2-0.4-0.5
$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Alfa Aesar	95.0	284.19	0.960	0.8-0.6-0.5
CH_3COOH	PanReac	99.5	60.05	1.049	
$(CH_3)_2CH(OH)$	PanReac	99.0	60.09	0.786	50%

Datos de los reactivos en la etiqueta (Elaboración propia)

Las recetas consideradas en el presente trabajo fueron seleccionadas teniendo en cuenta que su preparación incluye etilenglicol y 1-2 propanediol, que favorecen valores altos de permitividad dieléctrica y bajas pérdidas, comparado con películas hechas con propilenglicol[67].

Los materiales utilizados se formularon a partir de las cantidades estequiométricas de los óxidos correspondientes. Sus respectivas características y las concentraciones molares utilizadas se muestran en la Tabla 4.

4.2.3 Deposición y sinterizado de películas delgadas de Titanato de Bario ($BaTiO_3$) sobre substratos monocristalinos de Alúmina (Al_2O_3) y Silicio (Si).

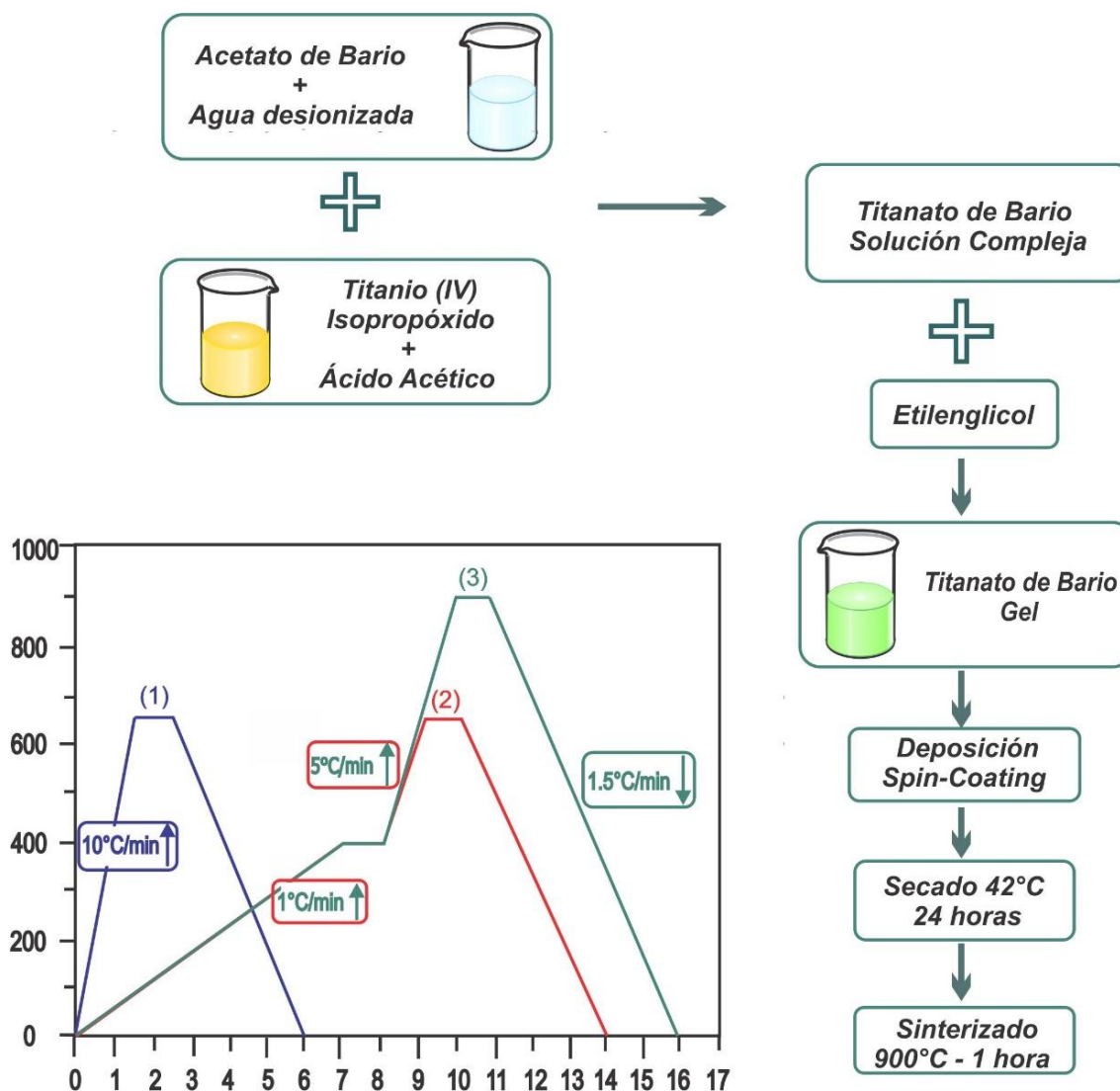


Figura 37. Diagrama de flujo del procedimiento experimental y tratamiento térmico desempeñado en la obtención de láminas delgadas de BTO

Las películas delgadas de BTO fueron depositadas con el proceso de spin-coating sobre substratos de silicio y alúmina a temperatura ambiente (25°C) con velocidades angulares entre 2000-3000 rpm durante 20-30 segundos.

El proceso de spin-coating se repitió hasta alcanzar el grosor deseado. El proceso de deposición final se realizó de acuerdo a las condiciones descritas en [68]. Con el fin de optimizar las condiciones de cristalización del BTO, finalmente las láminas delgadas obtenidas fueron secadas a 85°C durante 1 hora para su posterior tratamiento térmico. El proceso de preparación, deposición y sinterizado de las láminas delgadas depositadas sobre alúmina y silicio se resume en la Figura 37.

Sinterización

Diferentes rutinas de tratamiento térmico fueron utilizadas para la sinterización de las películas de BTO depositadas sobre sustratos monocristalinos para alcanzar la cristalización de su fase cúbica. En general, se utilizaron diferentes rampas de calentamiento (Figura 37), siendo el tratamiento térmico con la rampa No.3, la indicada para lograr nuestro objetivo considerando los buenos resultados reportados por el autor en [62]. En esta se utiliza una velocidad inicial de 1°C/min hasta alcanzar una temperatura intermedia (400°C) con un tiempo de espera de una hora e iniciar una última de 5°C/min que culmina en la temperatura de sinterizado definida a 900°C por un periodo de tiempo de 40 minutos. Las películas depositadas con las condiciones mostradas en la Tabla 4 exhibieron en general buenas características de adherencia, pocos defectos superficiales, siendo las muestras obtenidas con las condiciones de sinterización con la rampa de calentamiento No.3 las que mejores características mostraron sobre los sustratos utilizados.

4.2.4 Procedimiento para la deposición y sinterizado de solución química CSD (Sol-Gel) sobre sustratos de Alúmina con metalización de oro

Uno de los requerimientos planteados en deposición del material susceptible a ser medido sobre los resonadores CPW fabricados (Figura 33c) consiste en lograr recubrir completamente la superficie expuesta de la metalización de oro (3µm) garantizando el acceso a los contactos necesarios para su acople eléctrico con el ensamble coaxial.



Figura 38. *Bordes aislados previo a la deposición Sol-Gel*

Para lograr lo anterior, se tuvo presente aislar los bordes de la CPW previa a la deposición del BTO con cinta para vacío y alta temperatura Colorfly® como se ilustra en la Figura 38.

Deposición

La CPW con aislamiento en sus bordes se montó al spin coater y se recubrió de BTO con rotación de 2000 rpm durante 10 segundos; luego se dejó secar por 30 minutos a temperatura ambiente; finalmente, se retira por completo la cinta de vacío utilizada. Este proceso se repite para cada capa de material a depositar, hasta lograr al grosor deseado.

Sinterizado

De la misma forma que se procedió con los substratos monocristalinos y atendiendo al tratamiento térmico realizado por el autor en [62] e ilustrado en la Figura 34, se sometieron los resonadores recubiertos con varias capas de BTO a sinterización durante 40 minutos. El resultado final de la sinterización fue adverso, debido que al extraer de la mufla (a 25°C) las CPW recubiertas de BTO resultaron dañadas por desprendimiento de la metalización de oro de la alúmina.

4.3 Caracterización de los soles

Tabla 5.

Caracterización soles de BTO con diferentes relaciones molares

Set Muestras	Relación Molar Ba/Ti	pH	Viscosidad (cps)	Etilen Glicol (%)	Temperatura (°C)
BTO1	0,5/0,5	3,72	5.72	70	23.1
BTO2	0,5/0,5	3,72	5.56	70	23.1
BTO3	0,4/0,6	3,10	5.20	55	23.1
BTO4	0,5/0,5	3.85	4.89	25	23.1
BTO5	0,5/0,5	3.99	6.93	50	23.1

La Tabla 5 resume los parámetros medidos de los soles de BTO obtenidos en el laboratorio.

Las características de los soles obtenidos se conservaron invariantes a lo largo de un tiempo de envejecido, al que se sometieron las diferentes soluciones fabricadas (5-15 días). En vista de los resultados mostrados en la Tabla 5, se evidencia de acuerdo a [64] que la viscosidad de los soles tiende a un máximo de acuerdo la relación CA/EG cuando está entre 50-60%. Es claro que la figura a la que se refiere utilizan un ácido hidrocarboxílico como el ácido cítrico como agente quelante⁷ [69], pero en nuestra situación, el agente quelante es el ácido acético[70].

⁷ Un quelante (del griego χηλή, chēlē, «pinza»), secuestrante, o antagonista de metales pesados, es una sustancia que forma complejos con iones de metales pesados. A estos complejos se los conoce como quelatos, palabra que proviene de la palabra griega chele que significa "garra"[108].

4.4 Caracterización de los recubrimientos por magnetrón sputtering

4.4.1 Análisis AFM

Los análisis realizados a los recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio por pulverización catódica revelaron que el espesor logrado conserva el orden de nanómetros y en general un orden de magnitud bajo para las expectativas planteadas. La Figura 39 ilustra los espesores alcanzados.

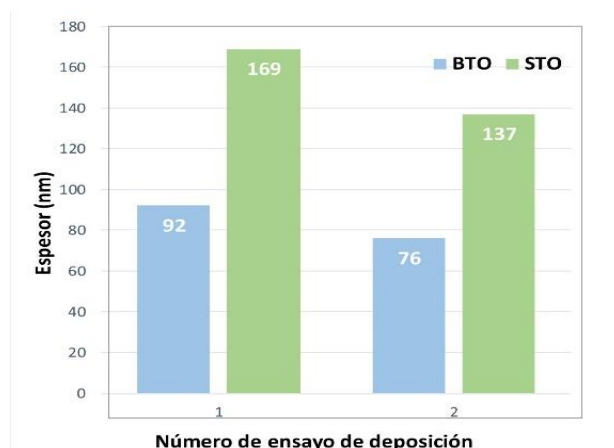


Figura 39. Espesor de películas obtenidas mediante Magnetron Sputtering

En la Tabla 6 se hace referencia a los sustratos recubiertos con $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$ y los respectivos espesores alcanzados. Además, sugiere el tiempo aproximado para alcanzar el grosor requerido (Figura 32) si se mantienen las condiciones iniciales de trabajo relacionadas en la Tabla 3.

Tabla 6.

Espesor de películas obtenidas mediante Magnetron Sputtering

Blanco	Fabricante	Sustrato	No. Ensayo	Espesor (nm)	Promedio (nm)	Tiempo necesario para recubrir 4μm (h)
$BaTiO_3$	QS Rare Elements LLC	Silicio	1	92	84	48
$BaTiO_3$	QS Rare Elements LLC	Silicio	2	76		
$SrTiO_3$	QS Rare Elements LLC	Silicio	1	169	153	26
$SrTiO_3$	QS Rare Elements LLC	Silicio	2	137		

De otra parte, es preciso recordar que los blancos utilizados para la deposición por pulverización catódica sufrieron daños y en uno de ellos daños irreparables, lo que determinó la no procedencia de continuar con la deposición con esta técnica. No se encontraron en la literatura documentos que hagan referencia a las instrucciones de operación de parte del fabricante para los blancos utilizados. No obstante y de acuerdo a productos de similares características pero de una casa fabricante diferente [62] se encontró que la potencia sugerida que debe suministrarse a sus blancos de $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$ debe ser de 30 W/pulg^2 .

4.5 Caracterización de recubrimientos de BTO sobre substratos de vidrio por sol-gel

4.5.1 Análisis AFM

Las relaciones estequiométricas establecidas para la síntesis de Titanato de Bario (BTO) a las que hacen referencia los textos científicos consultados, inicialmente fueron abordadas desde el punto de vista de balance de energía y de esta forma determinar las cantidades exactas de los reactivos a utilizar. Esta consideración se fundamentó en el desconocimiento de la reacción completa y los productos resultantes en la reacción Sol-Gel involucrada. De acuerdo con lo anterior, y en procura de conseguir los mejores resultados en función del espesor deseado para la película, las cantidades químicas utilizadas, fueron obtenidas a partir de la solubilidad del Bario (Ba). Esta consideración química permitió alcanzar excelentes resultados en términos de espesor. Sin embargo, la adherencia, homogeneidad y dureza de los recubrimientos obtenidos no lograron buenos resultados. La Figura 40, muestra la apariencia del sol de BTO conseguido hasta con cuatro días de envejecimiento, pasando de ser un gel al primer día, hasta convertirse en una estructura fibrosa y quebradiza al cuarto día.

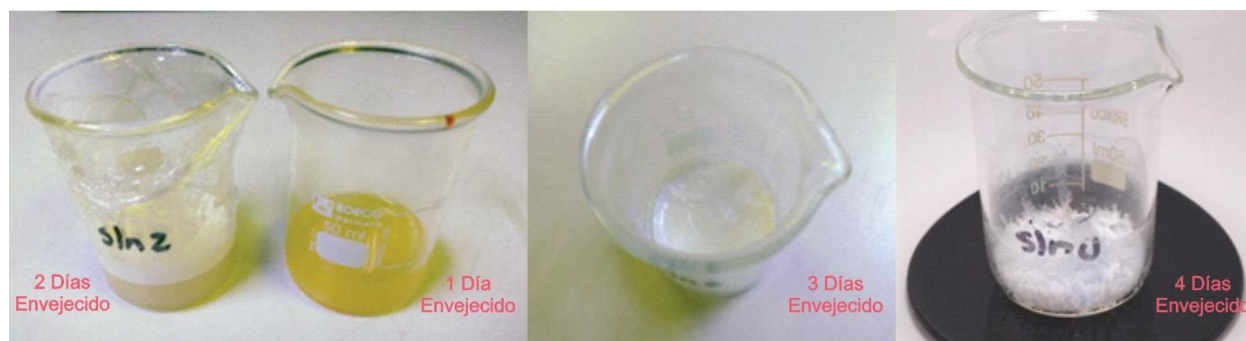


Figura 40. Sol de BTO logrados con relaciones estequiométricas deducidas a partir de balance de energía.

La Figura 41 muestra diferentes películas de BTO depositadas sobre vidrio. Estos recubrimientos lucen de color blanco con apariencia nacarada y muestran patrones de acumulación de material evidenciados por la acentuación del color blanco en diferentes zonas. Las imágenes mostradas en la Figura 42 corresponden a micrografías SEM de los recubrimientos depositados sobre vidrio con una sola capa, Figuras 42 a) y 42 b), y con dos capas en la figura 42 c), evidenciando la baja homogeneidad y muy poca adherencia al substrato de vidrio.

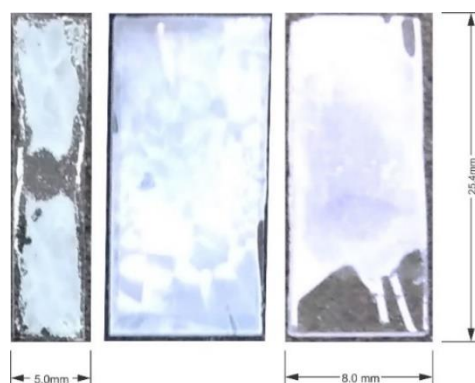


Figura 41. Imágenes de recubrimientos de BTO sobre vidrio, depositados con spin coating.

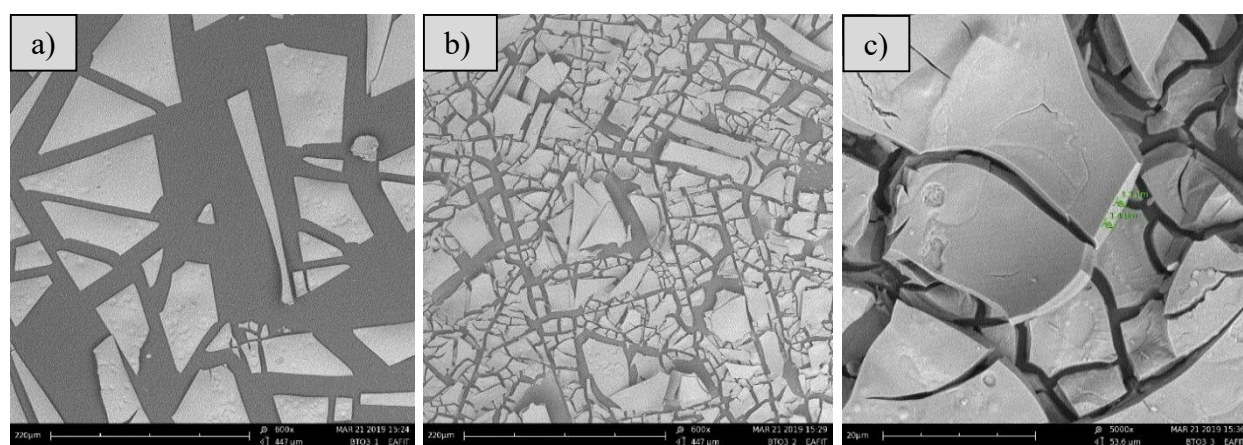


Figura 42. Imágenes SEM recubrimientos BTO logrados con relaciones estequiométricas deducidas a partir de balance de energía.

4.6 Caracterización de recubrimientos de BTO sobre sustratos monocristalinos y alúmina metalizada con oro por sol-gel

4.6.1 Perfilometría

A diferencia de los resultados obtenidos en la deposición por pulverización catódica, el crecimiento de las películas delgadas por el método sol-gel reveló que el espesor se mantuvo en el orden de cientos de nanómetros por capa depositada, (aproximadamente entre 0,13 y 0,24 μm). El uso de agentes quelantes de metales pesados como el ácido acético (CH_3COOH), y el tratamiento térmico con temperaturas superiores a 200°C son factores que condicionan el crecimiento de las películas depositadas sobre sustratos monocristalinos y de alúmina con metalización.

De acuerdo con los resultados obtenidos por (Ishikawa 2004), se evidencia cómo el uso de agentes secuestrantes de metales pesados determina las condiciones finales de espesor por capa depositada, y la forma como el crecimiento de película tiende al orden de cientos de nanómetros a temperaturas posteriores a 200°C (Figura 43) [71]. La Tabla 7 muestra los ensayos de deposición más relevantes realizados sobre diferentes sustratos monocristalinos y alúmina metalizada con oro con diferentes regímenes de rotación, tiempo de deposición, número de capas depositadas y relación molar de las especies químicas utilizadas.

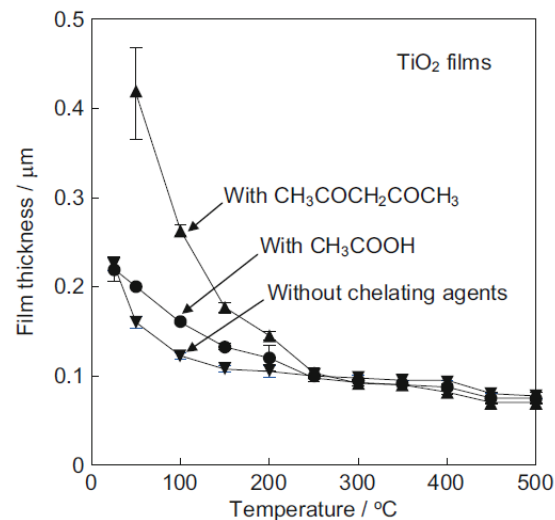


Figura 43. Reducción del espesor por tratamiento térmico para películas de titanio depositadas sobre sustratos monocristalinos de Si para soluciones con y sin agentes quelantes.[71]

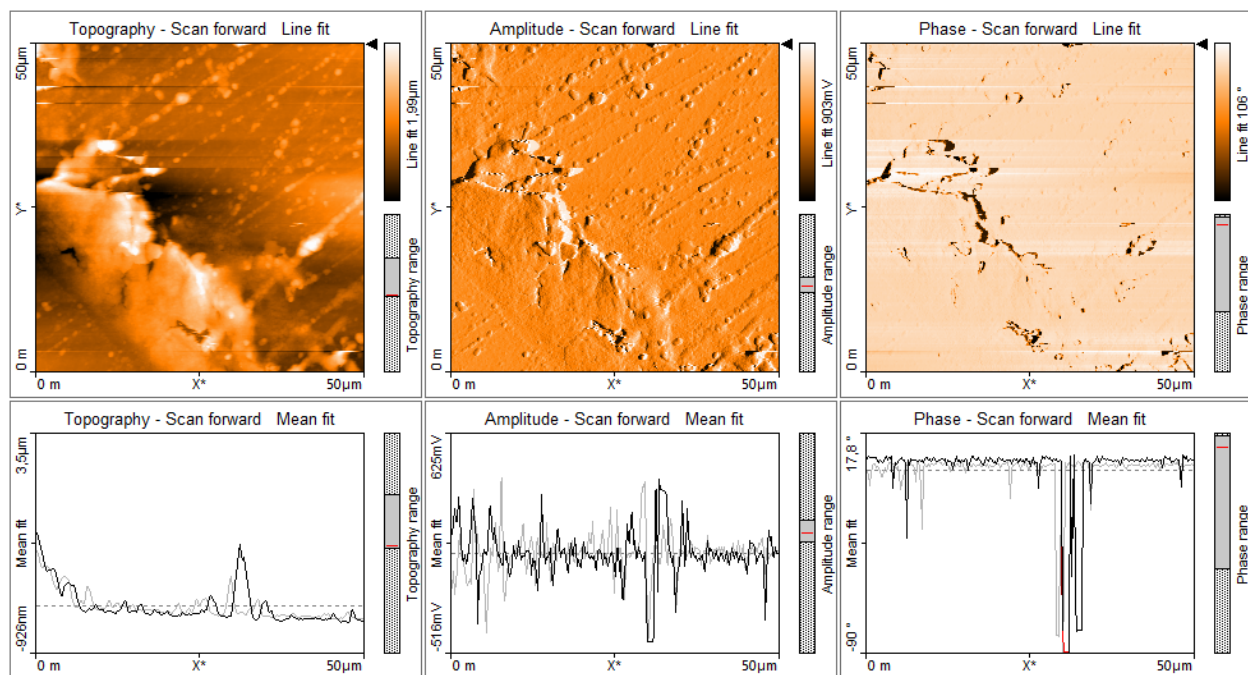


Figura 44. Micrografía AFM, medición de espesor de película BTO7-2 sobre alúmina metalizada con oro.

La Figura 44 muestra micrografías AFM de la muestra BTO7-3, donde logra apreciarse el escalón producido por la cinta utilizada para el aislamiento en uno de los bordes de contacto eléctrico en el circuito resonador CPW.

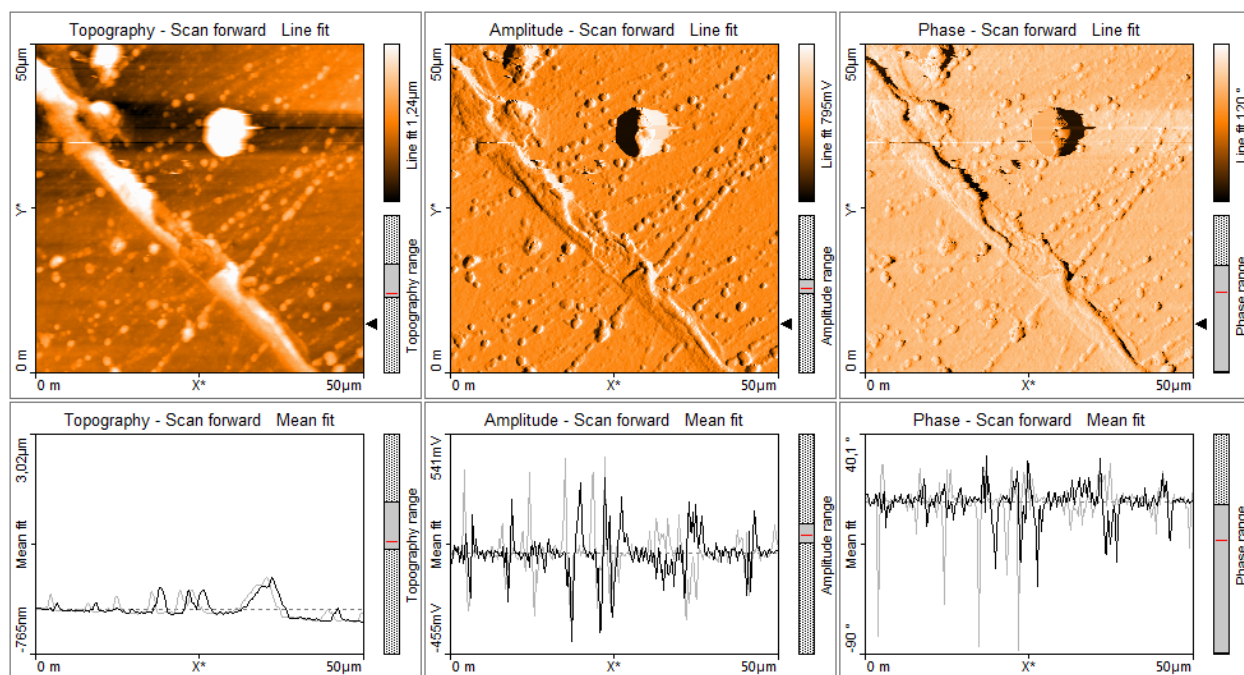


Figura 45. Micrografía AFM, efectos de acumulación de material en límites del recubrimiento de BTO7-2 sobre alúmina metalizada con oro.

La figura 45 detalla una región diferente de la misma muestra BTO7-3 evidenciando en la imagen topográfica un grado aceptable de homogeneidad en distribución superficial del material depositado, con efectos de acumulación de material en los límites del recubrimiento debidos al aislamiento de bordes con cinta. En general, de acuerdo con las mediciones de espesor de película realizadas en diferentes puntos de las muestras, bajo las condiciones de deposición y sinterizado que se relaciona en la Tabla 7, el espesor promedio del recubrimiento sobre la muestra BTO7-3 es de 0.772 μm .

4.6.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con las imágenes SEM (Figura 46) se observa la morfología superficial de recubrimientos de Titanato de Bario en volumen obtenidos sobre sustratos de alúmina con metalización en oro marca Piconics® (muestra BTO7-2). Se puede apreciar la formación de estructuras esféricas, forma atribuida a la alcalinidad del BaOH, que conduce a la formación de la estructura, que se puede expresar como una nucleación con posterior cristalización[72]. En la figura 46 a) se observa la interfase entre la metalización de oro (a la derecha) y el recubrimiento de BTO (a la izquierda), plenamente identificado por el contraste de tonalidad en escala de grises. En la figura 46 b) puede apreciarse, en términos generales, una película uniforme y homogénea, con algunas partículas presentes en su superficie de color blanco brillante y en forma redondeada que puede interpretarse como nucleación de componentes de Bario.

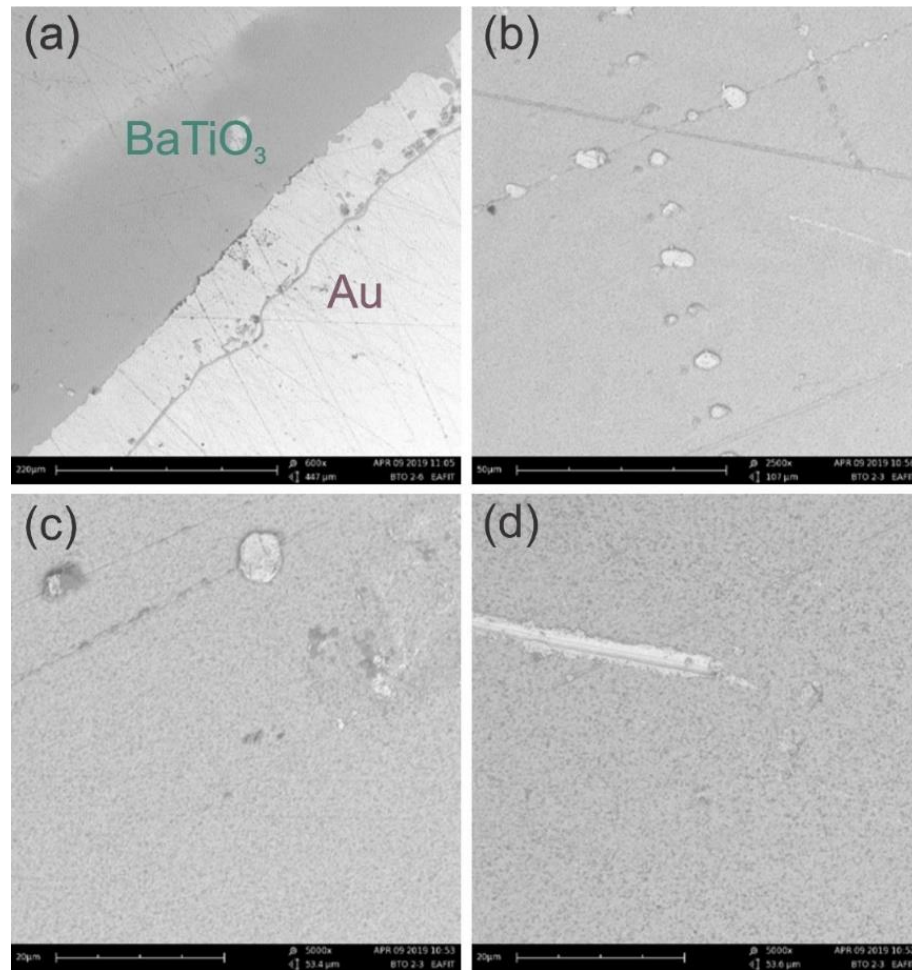


Figura 46. Micrografía SEM del material en volumen BaTiO_3 en la muestra BTO7-2

También pueden verse algunos trazos bien definidos que muestran el defecto de la metalización de oro el cual presentaba rayaduras en su superficie y al parecer la capa depositada no alcanza a cubrir estos defectos en buena parte de su área. La figura 46 c) muestra en mejor detalle las partículas formadas y un área oscura a su derecha que quizá pueda corresponder a un mal proceso de limpieza del sustrato. La Figura 46 d) permite apreciar un área del recubrimiento completamente homogéneo y uniforme con pocos defectos superficiales. Esta condición se debe al importante rol de la viscosidad de la solución en la morfología final de los recubrimientos, actuando de forma positiva favoreciendo una mayor adherencia al sustrato, o en el caso contrario presentando una inminente delaminación de la película por aumento de espesor y subsecuente disminución de adherencia[73]. También se observa una marca realizada intencionalmente con un elemento punzante para inferir algunas características del material obtenido. A juzgar por lo observado, la marca no logró indentar completamente la capa de BTO depositada y permite inferir una dureza de 5 en la escala de Mohs [74].

Tabla 7.

Resultados deposiciones de titanato de bario sobre substratos monocristalinos y substratos de alúmina con metalización de oro por el proceso de sol-gel

Reactivos				Parámetros			Tratamiento Térmico					Resultados		
No. Muestra	Relación- Molar Ba/St		E. G. (%)	RPM	No. Capas	Tiempo (s)	Substrato	Vel 1. Rampa Calor	Temp-min	Vel 2. Rampa calor	Temp-min	Adherencia	Espesor (µm)	Observaciones
BTO1-3	0,5	0,5	65	3000	1	30	Alúmina	10°C/min	650°C - 40			8	0,133	
BTO1-4	0,5	0,5	65	3000	2	30-20	Alúmina	10°C/min	650°C - 40			8	0,316	
BTO1-7	0,5	0,5	65	3000	2	30-20	Alúmina + Oro	10°C/min	650°C - 42			8	0,284	Lamina de oro desprendida
BTO2-3	0,5	0,5	50	3000	1	20	Alúmina + Oro	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 40	8	0,194	Lamina de oro desprendida
BTO2-4	0,5	0,5	65	3000	2	20-20	Alúmina	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 40	8	0,257	
BTO2-6	0,5	0,5	65	3000	2	30-20	Alúmina + Oro	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 41	8	0,263	Lamina de oro desprendida
BTO3-1	0,5	0,5	50	3000	1	20	Silicio	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 40	8	0,238	Difícilmente rayado con navaja
BTO3-2	0,5	0,5	50	3000	2	20	Silicio	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 40	8	0,496	Difícilmente rayado con navaja
BTO4-1	0,4	0,6	50	3000	2	20	Silicio	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 40	8	0,418	Difícilmente rayado con navaja
BTO4-2	0,4	0,6	50	3000	2	20	Silicio	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 40	9	0,452	Difícilmente rayado con navaja
BTO5-1	0,5	0,5	50	2000	2	10	Silicio	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 40	9	0,514	Difícilmente rayado con navaja
BTO5-2	0,5	0,5	50	2000	2	10	Silicio	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 40	9	0,627	Difícilmente rayado con navaja
BTO7-1	0,5	0,5	50	2000	2	10	Silicio	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 40	9	0,548	Difícilmente rayado con navaja
BTO7-3	0,5	0,5	50	2000	1	5	Alúmina + Oro	1°C/min	400°C -60	5°C/min	900°C - 40	9	0,772	Lamina de oro adherencia débil

La nomenclatura utilizada en el número de muestra, indica que las tres primeras posiciones establecen el Sol sintetizado, seguido del número de sesión experimental y el dígito final indica el número de muestra en la sesión. La característica de adherencia, hace referencia a una caracterización cualitativa que intenta describir la adherencia obtenida al substrato.

4.6.3 Análisis estructural

Los resultados de difracción de rayos X, se muestran en el difractograma para el compuesto $BaTiO_3$ a temperatura ambiente (Figura 47) depositado en una sola etapa por la técnica Sol-Gel y sinterizado a 900°C . La posición y la intensidad relativa de los picos principales evidencian la presencia de una estructura cristalina cúbica con parámetro de red $a = 3.994 \pm 0.002 \text{ \AA}$. Este valor de parámetro fue calculado por el método de Cohen para ajuste Gaussiano[75], resultados que son coherentes con análisis reportados por (Lahiry, et al 2000, pag 3)[76], (Kang, et al, 2004, pag 2) [77] y (Yamamichi et al, 1994 pag 3)[78]. El tamaño cristalino se calculó utilizando la fórmula de Debye-Scherrer[75]:

$$t = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Donde κ es el factor de normalización (0.9), λ es la longitud de onda, β es la medida promedio del pico y θ corresponde al ángulo de Bragg. El análisis de los picos por separado con refinamiento gaussiano, indica que el tamaño cristalino es $\approx 34 \text{ nm}$, valor cercano al reportado por (Fernandez et al, 2010 pag 5)[79].

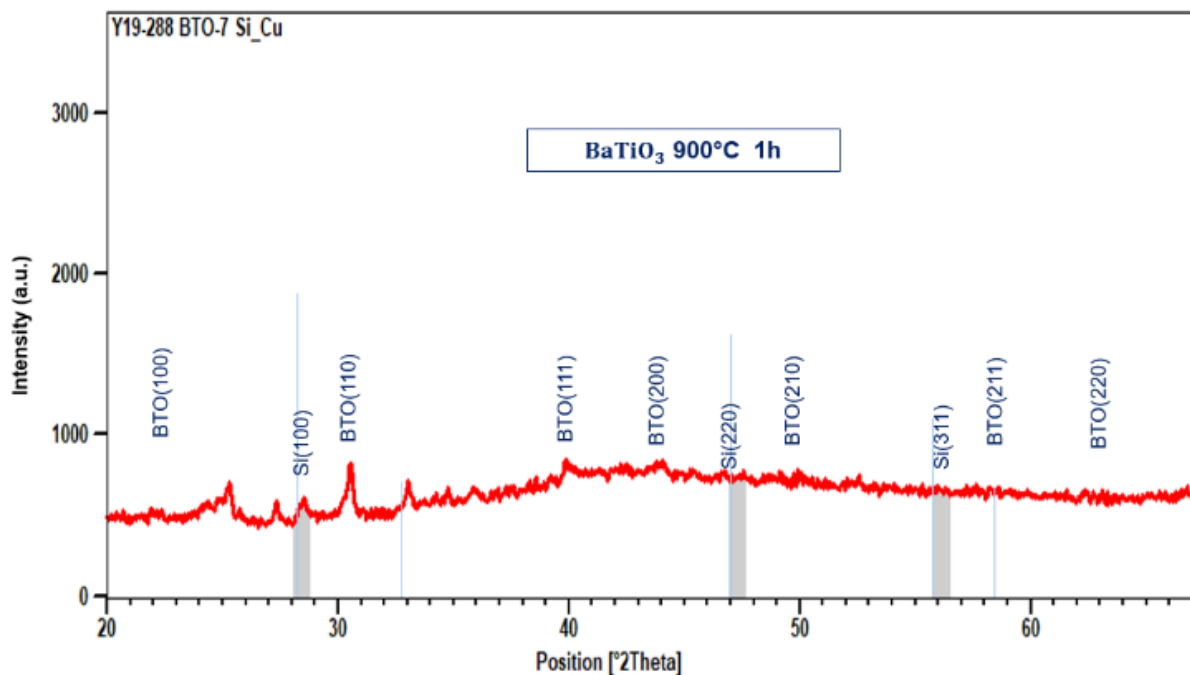


Figura 47. Difracción de rayos X a temperatura ambiente para $BaTiO_3$. Los índices de Miller son asignados en correspondencia a una estructura cúbica.

Los resultados logrados muestran que el compuesto $BaTiO_3$ obtenido por deposición química Sol-Gel presenta características de buena calidad cristalina, lo que sugiere que la metodología desarrollada favorece la cristalización y promueve la formación de la fase cúbica[80].

4.6.4 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El análisis elemental EDS (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) de los recubrimientos de Titanato de Bario se realizó con ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido (termoiónico) JEOL-JSM 6490LV, usando un bombardeo de haz de electrones con 16 kV. Los recubrimientos de BTO depositados sobre sustratos de silicio fueron analizados en lugares puntuales de las micrografías denotados con la nomenclatura Xn, así como en toda la superficie SEM con magnificación de hasta 7000X.

En las Tablas 8 y 9, se muestra el análisis elemental obtenido para las muestras BTO5-2 y BTO7-1 sometidas a análisis. La muestra BTO5-2 evidencia mejor distribución de O, Ba y Ti en la superficie del sustrato considerando que idealmente, en porcentaje la cantidad de Ba y Ti deberían ser iguales[81]. Sin embargo, los resultados de la Tabla 9 coinciden con las pruebas EDS desarrolladas por (Kumbar et al, 2015- pag. 5)[82] y (Ravindra et al, 2014)[83] para estructuras $BaTiO_3$ cristalinas cúbicas. En general, los resultados EDS evidencian una distribución heterogénea de O, Ba y Ti en la superficie de los sustratos. En el lugar de análisis X3 de la muestra BTO7-1, se evidencia una traza de azufre del orden de 0.6% en peso atómico, si se considera que solo en este sitio se encontró azufre, este puede estar asociado a contaminación externa. Las figuras 48 y 49 muestran las micrografías de las muestras analizadas y sus respectivos espectros EDS.

Tabla 8.

Análisis elemental EDS de la muestra BTO5-2

Figura 43 Elemento	Lugar X1 Atómico %	Lugar X2 Atómico %	Lugar X3 Atómico %	Lugar X4 Atómico %	Lugar X5 Atómico %	Promedio Atómico %
O_k	81.92	72.45	63.85	74.28	70.16	72.532
Ti_k	5.97	13.44	20.80	15.05	17.89	14.630
Ba_l	12.11	14.11	15.36	10.67	11.95	12.840

Tabla 9.

Análisis elemental EDS de la muestra BTO7-1

Figura 44 Elemento	Lugar X1 Atómico %	Lugar X2 Atómico %	Lugar X3 Atómico %	Lugar X4 Atómico %	Lugar X5 Atómico %	Promedio Atómico %
O_k	83.38	76.77	71.70	79.73	79.98	78.312
S_k			3.12			0.624
Ti_k	5.50	8.36	8.77	5.65	6.71	6.998
Ba_l	11.12	14.87	16.41	14.62	13.31	14.066

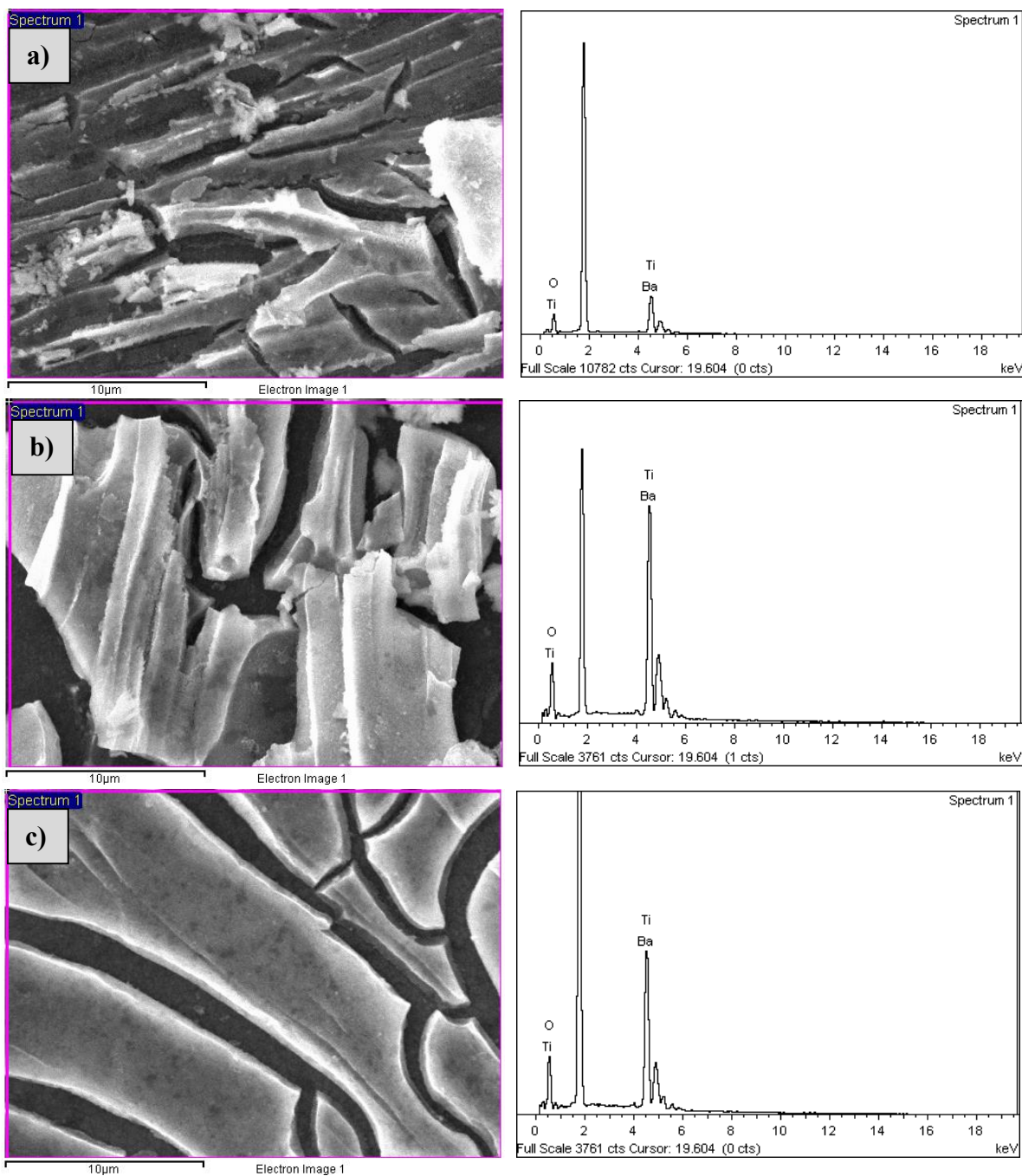


Figura 48. Micrografías SEM con su respectivo espectro EDS de la muestra BTO5-2: a) Posición X2, b) Posición X3, c) Posición X5

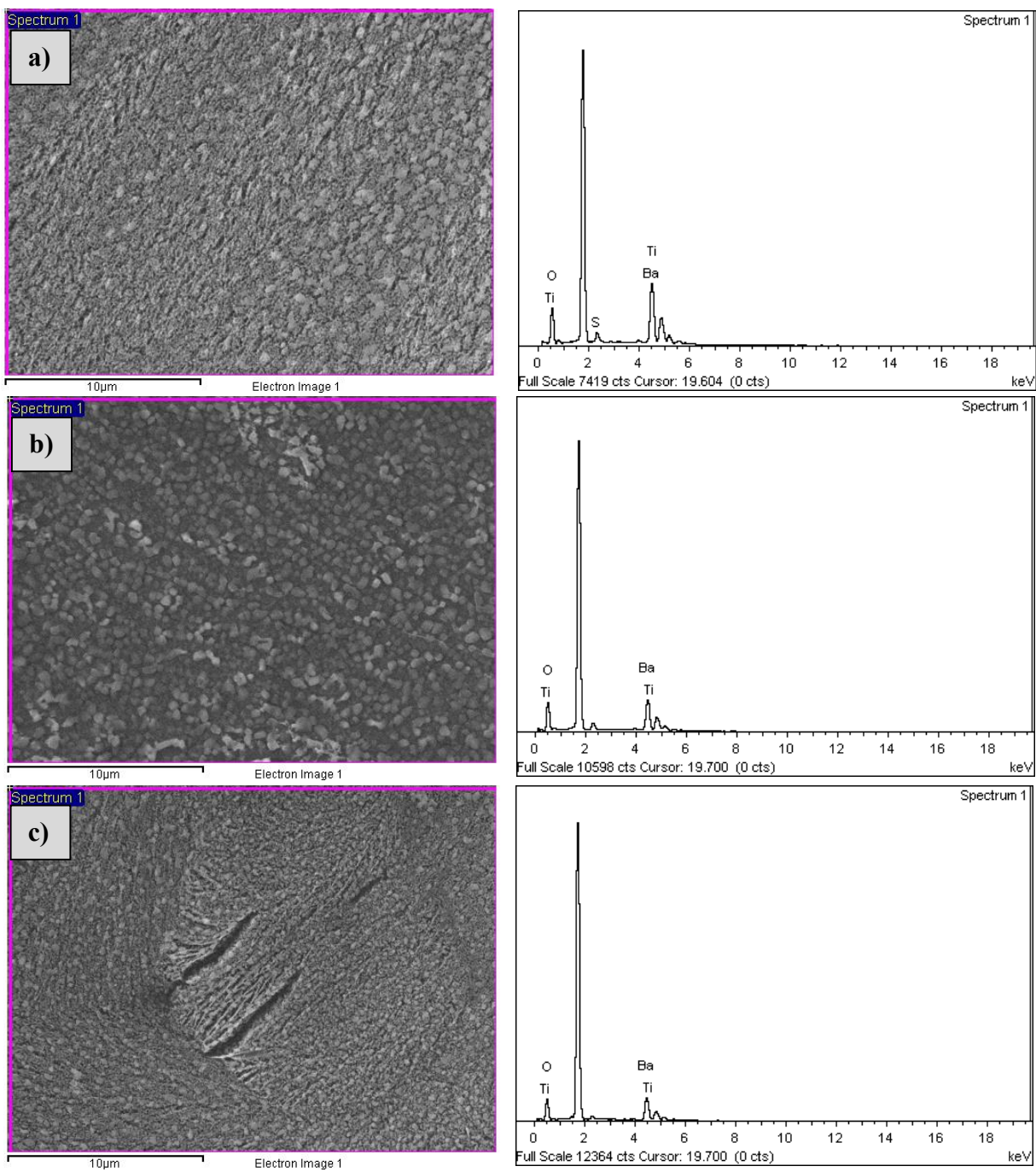


Figura 49. Micrografías SEM con su respectivo espectro EDS de la muestra BTO7-1: a) Posición X3, b) Posición X4, c) Posición X5

4.7 Caracterización dieléctrica de Titanato de Bario (BTO) por el método de guía de ondas coplanar CPW

El recubrimiento de Titanato de Bario depositado sobre alúmina metalizada con oro ($3\mu\text{m}$) fue posible con dificultad, luego de lograr resultados adversos en repetidas ocasiones por causa de la delaminación de las CPW fabricadas con substratos de la marca Piconics®; una vez fueron recubiertas las CPW marcadas como las muestras BTO1-7, BTO2-3 y BTO2-6, y posterior sometimiento a tratamiento térmico de 900°C -1 hora, la capa de oro perdió adherencia a la alúmina. La Figura 50 muestra como los resonadores CPW resultaron afectados luego de cada tratamiento térmico.

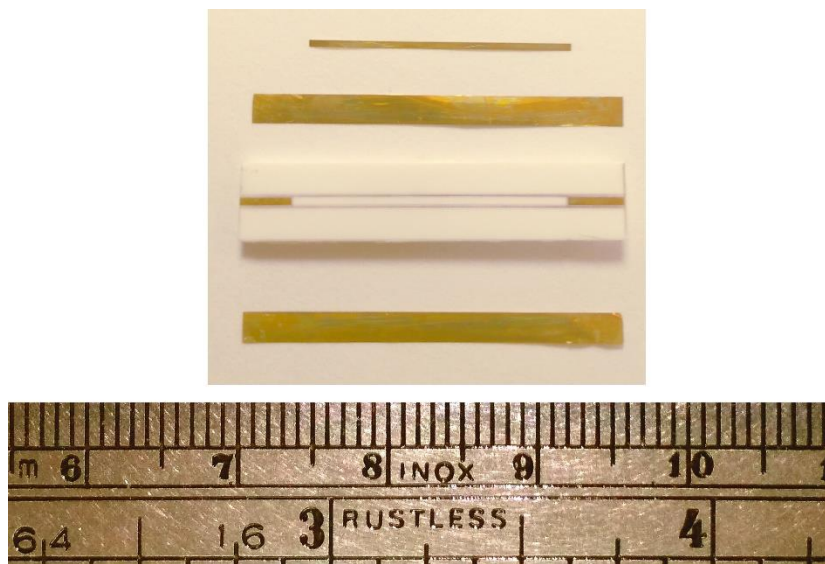


Figura 50. Circuito resonador CPW marcado como muestra BTO2-6 dañado luego del tratamiento térmico utilizado en la sinterización del BTO.

En vista de lo anterior se llevaron a cabo algunas variaciones experimentales. Principalmente se introdujo una rutina de secado a temperatura ambiente durante 30 minutos, luego se realizó un tratamiento térmico para secar las muestras (42°C durante 24 horas) para eliminar solventes presentes en la película y reducir el agrietamiento durante el sinterizado [72]. Este procedimiento se realizó intermedio a la deposición de cada capa de BTO programada. Posteriormente se realizó el tratamiento térmico establecido con una rampa de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 400°C que continua con una nueva velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 900°C con permanencia de 1 hora a esta temperatura. La rutina de limpieza para las CPW también fue modificada. El protocolo del substrato inmerso en alcohol isopropílico para limpieza con ultrasonido fue suspendido. El lavado se limitó a limpieza exclusiva con abundante agua y jabón lavaloza, para eliminar los rastros de contaminación que se manifiestan en las Figuras 46 b) y 46 c) en forma de círculos blancos localizados.

De otro lado, los efectos residuales que se generan durante el tratamiento térmico podrían ser los responsables de la pérdida de adherencia de la metalización de oro con la alúmina. Estos efectos se relacionan directamente con los agentes quelantes o secuestrantes de metales pesados. De esta forma actúa el ácido acético (CH_3COOH) en la reacción sol-gel, estabilizando los alcóxidos como el de titanio ($Ti(OC_3H_7)_4$), que es la sustancia encargada de formar los complejos fuertes con iones de metales pesados evitando que los metales pesados reaccionen. Así finalmente, los esfuerzos generados durante el calentamiento pueden producir delaminación de la metalización del sustrato de alúmina [71]. Este efecto podría evitarse si se realiza un análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC a cada uno de los soles sintetizados. Con la información que se obtiene, se determina de qué manera los solventes tienden a volatilizarse a medida que la temperatura aumenta, evitando que sea favorecida la formación de poros y grietas, por lo que la velocidad de calentamiento debe ser lo más lenta posible [72].

Atendiendo las consideraciones expuestas, se logra recubrir las CPW con una sola capa del sol sintetizado de BTO (CPW+BTO), utilizando el spin coater con 2000 rpm durante 5 segundos, condiciones que resultaron suficientes para garantizar cubrimiento total de la superficie a recubrir (Figura 35).

Finalizado el tratamiento térmico establecido y posterior retiro de las CPW recubiertas con BTO de la mufla, las inspecciones cualitativas de los recubrimientos logrados y la verificación de la integridad de los resonadores arrojaron resultados satisfactorios, al encontrar evidencia de la presencia de una película delgada sobre las CPW y al no detectar posible pérdida de adherencia de la metalización con la alúmina. La Figura 51 muestra un circuito resonador CPW+BTO, donde logra apreciarse la capa de recubrimiento depositado en la región central del dispositivo resonador. Este exhibe una tonalidad oscura con aspecto de mancha de aceite que podría confundirse con brillo metálico propio del oro. Sin embargo, para descartar este efecto y confirmar visualmente la presencia de metalización de BTO, la imagen fue sometida a un filtro digital que mediante contraste logra resaltar y confirmar la presencia de la película depositada. Cabe anotar que las imágenes SEM y los análisis DRX realizados a las muestras incluso a un resonador CPW+BTO, confirman lo que se aprecia en la Figura 51.

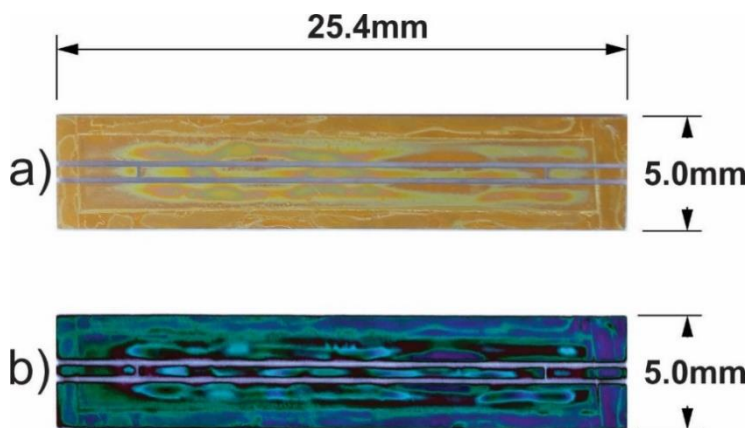


Figura 51. a) Imagen resonador CPW+BTO, b) Imagen resonador CPW+BTO con filtro digital que resalta la presencia de capa depositada.

En consecuencia, con los buenos resultados conseguidos se planteó depositar una segunda capa de material ferroeléctrico BTO sobre el circuito resonador para alcanzar una película más gruesa. Durante el procedimiento de aislar nuevamente las zonas de contacto eléctrico, se evidencia que, durante la manipulación del circuito, la capa de oro junto con el recubrimiento de BTO perdió adherencia al sustrato de alúmina terminando con el desprendimiento de la metalización.

4.7.1 Medición resonador CPW+BTO

En vista de los resultados obtenidos, las CPW+BTO restantes se acoplaron al montaje coaxial tipo RP SMA (Figura 31 a)) y se caracterizaron utilizando el VNA en el rango de 1.0-8.5 GHz. El proceso de caracterización dieléctrica de las películas delgadas se llevó a cabo luego de la correcta calibración del equipo Analizador Vectorial de Redes (VNA por sus siglas en inglés) marca Agilent E5063A, utilizando el kit de calibración para la Serie 85515A a 9GHz.

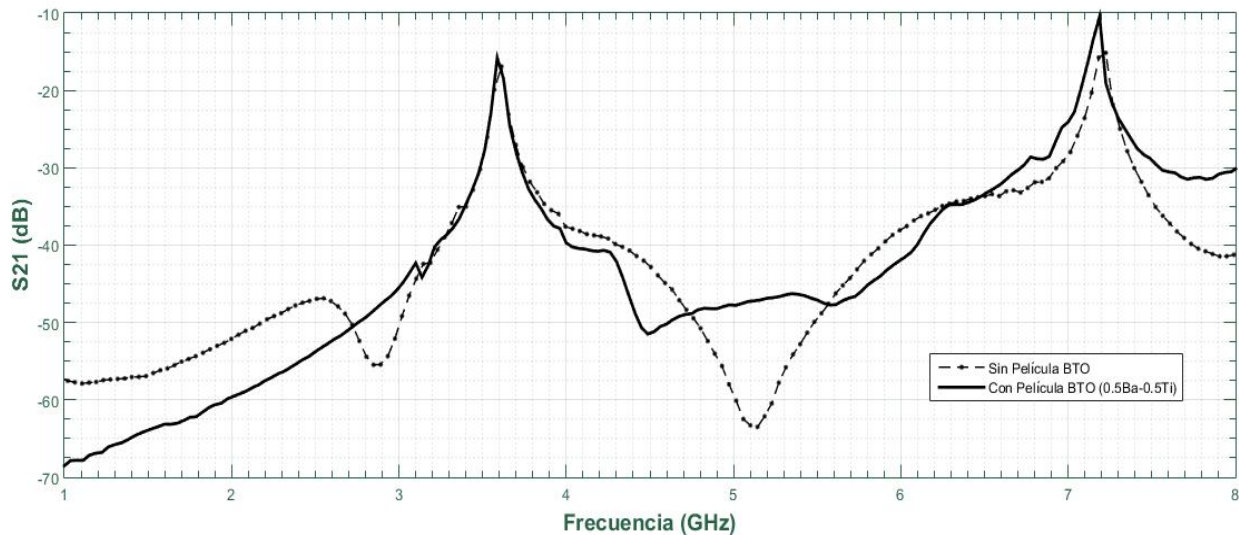


Figura 52. Picos de resonancia $f_{n=1}$, $f_{n=2}$ en resonadores CPW medidos con el VNA, sin película y con película de BTO

Los parámetros de dispersión (S) se obtuvieron con la ayuda de un analizador vectorial de redes (VNA por sus siglas en inglés) marca Agilent E5063A de dos puertos con rango de medición hasta 18 GHz, rango dinámico de 117 dB y mejor velocidad de barrido de 9ms (201 puntos).

En la Figura 52 se muestra la medición de los parámetros de dispersión (S) correspondientes a resonadores CPW con y sin recubrimiento, donde se verifica los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas con los simuladores electromagnéticos *CST Studio*TM. De la misma forma, en la Tabla 10 se comparan los resultados de las simulaciones vs los datos de lectura del VNA.

Tabla 10.

Comparativo de frecuencias de resonancia simuladas y medidas con VNA para los resonadores CPW con y sin BTO

Frecuencia Resonancia	Modelo	
	CST	VNA
Marcador 1 ($f_{n=1}$) (GHz) sin BTO	3.6317	3.625
Marcador 2 ($f_{n=2}$) (GHz) sin BTO	7.2288	7.225
Marcador 1 ($f_{n=1}$) (GHz) con BTO	3.5826	3.587
Marcador 2 ($f_{n=2}$) (GHz) con BTO	7.1395	7.187

Un acercamiento de la posición del primer pico de resonancia de los resonadores con y sin BTO obtenidos con el VNA se muestra en la Figura 53, donde se observa un leve desplazamiento hacia la izquierda del pico del resonador con BTO en relación con el pico del resonador sin BTO (curva de calibración). Este hecho nos proporciona información valiosa para determinar sus propiedades dieléctricas. La Tabla 11, contiene la información relacionada con los parámetros de dispersión ($S_{2,1}$) de la CPW con recubrimiento de BTO, también muestra los resultados de la tangente de pérdidas ($\tan\delta$) que se deduce a partir de la determinación de Δf_{3dB} como se indica en la Figura 56, y utilizando el valor medido de $S_{2,1}$ mediante las ecuaciones 2.29, 2.30 y 4.3.

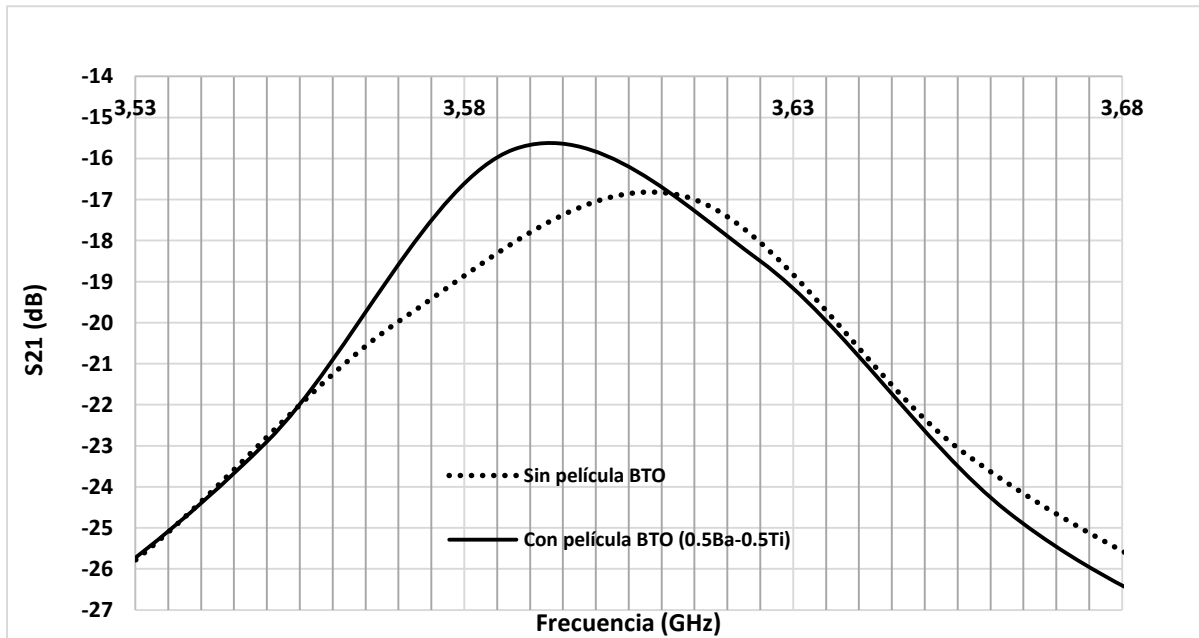


Figura 53. Imagen ampliada de los picos de resonancia $f_{n=1}$ en resonadores CPW medidos con el VNA, sin película y con película de BTO

El método de caracterización dieléctrica con resonador en guía de onda coplanar CPW consiste en realizar una serie de simulaciones en el simulador CST Studio® hasta conseguir los mismos resultados de la medición y de esa forma se obtienen los parámetros dieléctricos. Por lo anterior, la determinación de la constante dieléctrica del recubrimiento de BTO se hizo con el procedimiento descrito por el autor (Marulanda. J.I. 2010.;49:P645-647.) [84]. Para las condiciones descritas con la técnica de Screen Printing donde se realizó un trabajo de similares condiciones experimentales. Se tuvo especial cuidado para lograr resultados confiables con la simulación del dispositivo CPW+BTO en CST Studio® considerando la formación de escalón producido al recubrir las líneas de oro del resonador con la técnica Sol-Gel, con una película de dimensiones de $\sim 0.8 \mu\text{m}$ de acuerdo a los resultados en las mediciones con AFM (promedio). La situación descrita por (Marulanda. J.I. 2010.;49:P645-647.) [84] se ilustra en la Figura 54, mientras que el mejor escenario simulado y con el cual se obtuvo los mejores resultados se muestran en la Figura 55.

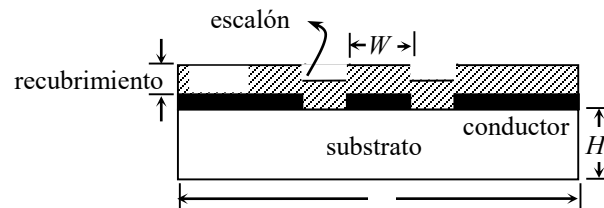


Figura 54 Escalón producido en el recubrimiento de las líneas de oro del resonador CPW con la técnica Screen Printing (Tomado de [84]).

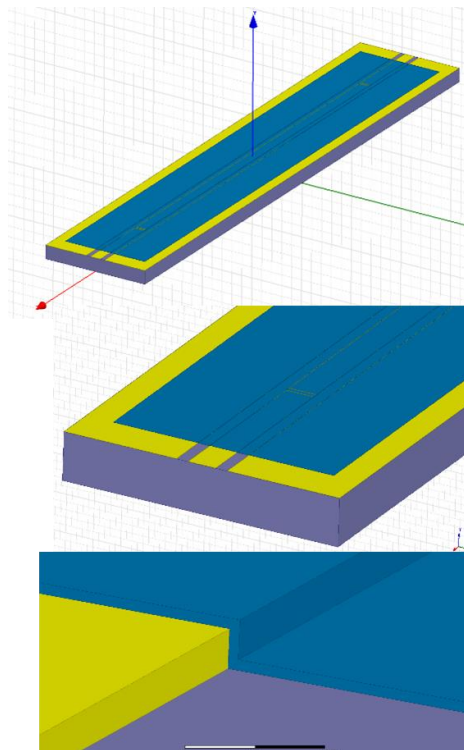


Figura 55 Escalón producido en el recubrimiento de las líneas de oro del resonador CPW con deposición con la técnica Sol-Gel

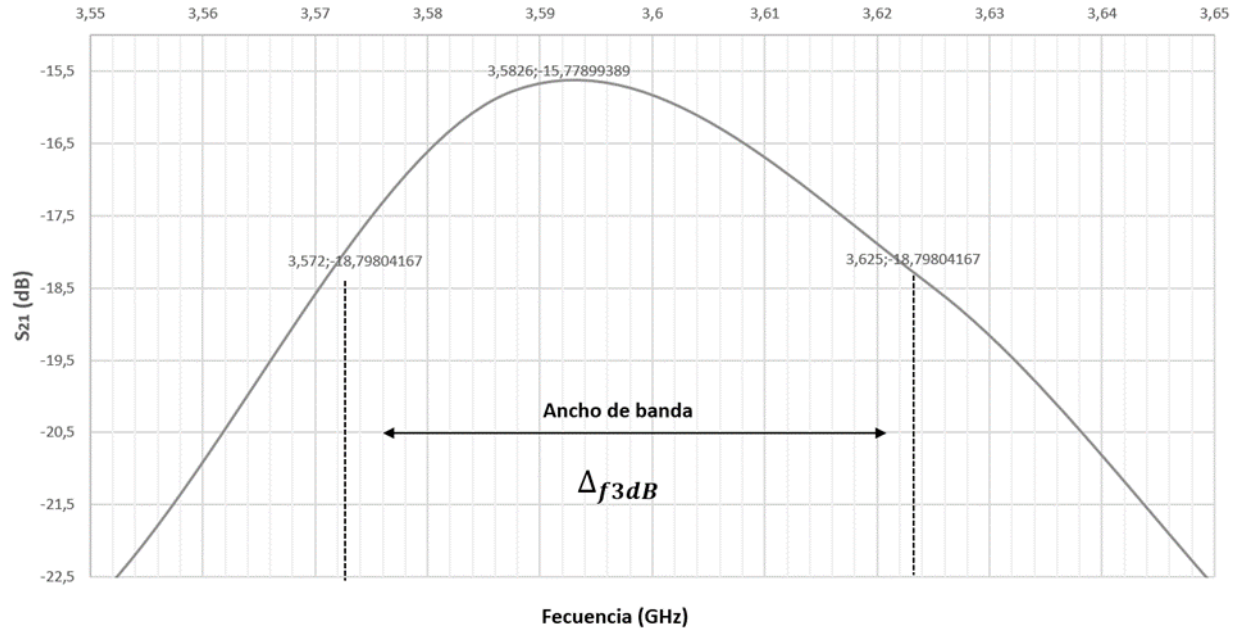


Figura 56. Determinación Δf_{3dB} de para el pico de frecuencia de resonancia fundamental de la CPW con recubierta con BTO

$$\tan \delta = \frac{1}{Q_0} \quad (4.3)$$

La constante dieléctrica relativa (ϵ_r) se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito por (Marulanda, 2010) [84], que a partir de la frecuencia fundamental de resonancia de la CPW+BTO y el espesor de la película delgada, es posible determinar el valor de ϵ_r después de múltiples simulaciones. De esta forma, se encontró un valor de $\epsilon_r = 160$ para una frecuencia de resonancia fundamental $f_0 = 3.5826 \text{ GHz}$. No fue posible utilizar la relación teórica empleada por (Marulanda, et al 2009)[62] con la cual determinan la constante dieléctrica relativa (ϵ_r) a partir del espesor de la película vs frecuencia fundamental de resonancia, ya que esta relación hace referencia a películas gruesas con espesor superior a $20 \mu\text{m}$, sin embargo nuestros resultados obtenidos, son consistentes con los reportados por (Marulanda. J.I. 2010.;49:P645-647.) [84].

Pocas referencias hacen alusión a caracterización dieléctrica de películas delgadas de Titanato de Bario en estado puro en frecuencia de microondas, de tal forma que permitan comparar los resultados logrados en el presente informe, no obstante (Ravindra et al, 2013- pag. 6)[76] publica sus resultados experimentales de la variación de la constante dieléctrica del BaTiO_3 a medida que aumenta la frecuencia, y medidos a temperatura ambiente, por su parte (Thomas et al, 2001- pag. 4)[85], combina sus resultados en una sola gráfica donde muestra la variación de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) y constante dieléctrica relativa (ϵ_r) vs la variación de la frecuencia. De otro lado y considerando los resultados de difracción de rayos X para las películas obtenidas y los resultados del EDS que evidencian estructura en fase cúbica y trazas de contaminación, (Korova, et al 2015- pag. 3)[86] obtiene tangentes de pérdida para BaTiO_3 puro de hasta ($\delta \sim 0.33$) en fase tetragonal con relación $c/a \sim 1.0088$, y muestra que esta relación disminuye hasta $c/a \sim 1.0004$ (tendiente

a fase cúbica) a medida que aumentan los contaminantes en la estructura y en función del añejamiento del alcóxido utilizado (Titanio IV iso-propóxido), estos resultados logran ajustarse al comportamiento obtenido en el presente informe si consideramos además que el añejamiento del alcóxido tuvo un periodo superior a 5 días.

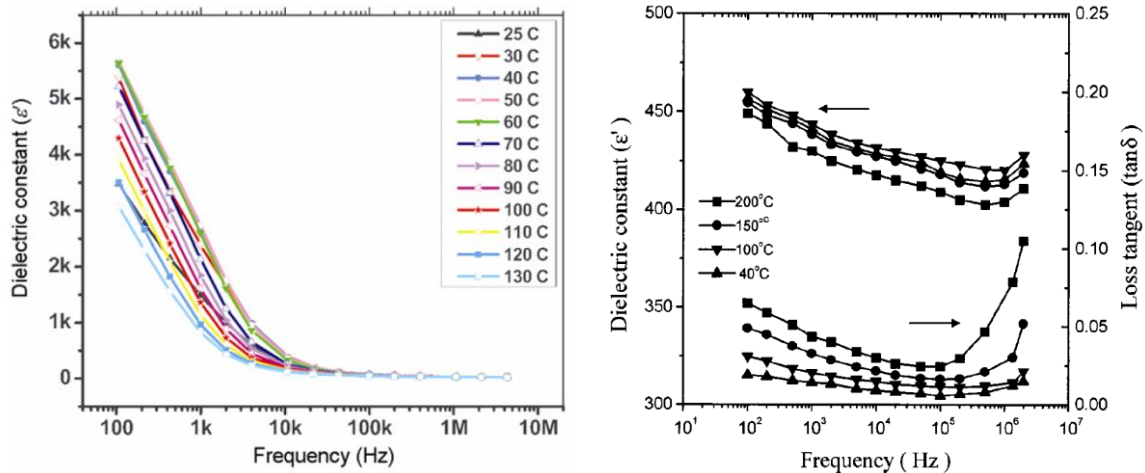


Figura 57. Variación de la constante dieléctrica de BaTiO_3 en función de la frecuencia (tomado de [83], [85])

Tabla 11.

Resultados experimentales para la CPW recubierta y marcada BTO7-3

Composición película BaTiO_3	Pico frecuencia fundamental (GHz)	ϵ_r	$\tan\delta$
0.5 Ba - 0.5 Ti	3.5826	160	0.0124

Los resultados experimentales obtenidos de la Tabla 11, pese que la tangente de pérdidas obtenida es un alta ($\tan\delta \sim 0.012$) son consecuentes con los resultados reportados por (Marulanda, 2010) [84], y con las relaciones mostradas en la Figura 57. De esta forma se muestra coherencia en resultados y pertinencia de la técnica de caracterización dieléctrica utilizada.

Capítulo 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones

- ✓ La deposición por vía química Sol-Gel permitió lograr buenos resultados en cuanto a especie química sintetizada, características físicas, estructurales y dieléctricas, haciendo que el protocolo seleccionado bajo la técnica Pechini sea replicable junto con sus resultados.
- ✓ Los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), indican que la técnica de deposición en solución química Sol-Gel realmente posee muy buen control estequiométrico, al encontrar que la composición química de los recubrimientos analizados es cercana al valor esperado de la fórmula estequiométrica.
- ✓ A pesar de no lograr recubrir los circuitos resonadores con el grosor de capa deseado de ($4\mu\text{m}$), fue posible medir las propiedades dieléctricas del titanato de bario con valores muy cercanos a los reportados en la literatura.
- ✓ La modificación realizada al tratamiento térmico redujo sustancialmente la pérdida de adherencia de la capa de oro a la alúmina, debido a que el secado prolongado por 24 horas facilitó la eliminación de un buen porcentaje de solventes y permitió la estabilización de agentes secuestrantes generadores de efectos residuales. De esta manera fue posible sinterizar al menos una sola capa del sol fabricado.
- ✓ La técnica de caracterización dieléctrica de guías de onda coplanares pese a su simplicidad operativa es una herramienta de precisión que permite medir los parámetros dieléctricos de una amplia variedad de sustancias.
- ✓ Las propiedades estructurales de titanato de bario fueron medidas por difracción de rayos X. Los resultados indicaron que la estructura cristalina de las películas depositadas sobre sustratos de Si, es cúbica simple, descrita dentro del grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ con parámetros de red $a = 3.994 \pm 0.002 \text{ \AA}$ para el material en bulk.
- ✓ Los resultados de microscopía electrónica y de fuerza atómica sugirieron que el mecanismo de crecimiento de las películas de BaTiO_3 sobre sustratos de alúmina metalizada es Stranski-Krastanov.

- ✓ En las consideraciones del tratamiento de la CPW, se determinó que en el rango de medición ninguna dispersión perturba el resultado. Sin embargo, la elección de usar de substratos con metalización de oro en este rango de frecuencias permite un incremento de la reflectividad óptica y conductividad eléctrica en el circuito resonador, trayendo consigo un evidente detrimento del factor de calidad (Q) debido al incremento de la energía disipada durante el efecto de vibración.
- ✓ Se diseñaron 4 circuitos resonadores con diferentes longitudes de su elemento resonador y se fabricó un solo diseño de resonador CPW con longitud de 18 mm con un trazador de circuitos electrónicos (plotter) la técnica “Laser Ablation”[63], a partir de substratos de alúmina con metalización de oro. Los circuitos individuales fueron montados en un acople coaxial tipo RP SMA.

Perspectivas

A lo largo de la ejecución del proyecto que dio lugar al presente trabajo pudieron encontrarse nuevas propuestas de trabajo que, si bien están íntimamente relacionadas con la temática abordada, el cronograma planteado no permitió en su momento algún desarrollo. Dentro de estas propuestas bien pudieran mencionarse actividades tales como:

- ✓ Depositar sobre sustratos con metalización de acero inoxidable o platino y realizar tratamiento térmico sin necesidad de tratamientos hidrotermales previos[87], [88].
- ✓ Depositar BTO dopado con Mn 5% hidrotermalmente re-cristalizado sobre sustratos de alúmina con metalización en oro utilizando bajas temperaturas $<200^{\circ}\text{C}$. Tratamiento hidrotermal a las películas delgadas en solución alcalina a presión elevada[89], [90].
- ✓ Es conveniente realizar un análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC a cada uno de los soles sintetizados, con la información obtenida se establecen la manera que los solventes tienden a volatilizarse bruscamente al aumentar la temperatura lo que ocasiona formación de poros y grietas. De esta manera establecer la mejor velocidad de tratamiento térmico [72].
- ✓ Incluir en estudios futuros, la evaluación de la dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura, tamaño de grano y espesor de película, de tal manera que permita correlacionar resultados con la información disponible en la literatura.

Se propone que estas actividades puedan abordarse en trabajos futuros, dando así continuidad a esta nueva línea de investigación en materiales en electromagnetismo, temática por demás bastante promisoría en lo referente a producción intelectual y visibilidad del Grupo de Electromagnetismo Aplicado (GEMA) de la universidad EAFIT.

Referencias

- [1] S. H. Baek *et al.*, “Giant piezoelectricity on Si for hyperactive MEMS.,” *Science*, vol. 334, no. 6058, pp. 958–961, Nov. 2011.
- [2] I. Principal, M. Financieros, and M. Emergentes, “INVESTIGA - Sistema de Información de la Investigación Pag. 1 INFORME COMPLETO DEL PROYECTO,” pp. 1–12, 2013.
- [3] A. Friederich *et al.*, “Microstructure and microwave properties of inkjet printed barium strontium titanate thick-films for tunable microwave devices,” *J. Eur. Ceram. Soc*, vol. 34, no. 12, p. . 2925–2932, 2014.
- [4] C. D. Abeyrathne, M. N. Halgamuge, P. M. Farrell, and E. Skafidas, “Performance analysis of on-chip coplanar waveguide for in vivo dielectric analysis,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 62, no. 3, pp. 641–647, 2013.
- [5] R. Resta, “Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 66, no. 3, pp. 899–915, Jul. 1994.
- [6] R. Wördenweber, “Growth of high- T_c thin films,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 6, p. R86, 1999.
- [7] M. E. Azim Araghi, N. Shaban, and M. Bahar, “Synthesis and characterization of nanocrystalline barium strontium titanate powder by a modified sol-gel processing,” *Mater. Sci. Pol.*, vol. 34, no. 1, pp. 63–68, 2016.
- [8] W. Margulis, ““A CPW linear resonator method for the microwave characterization of high dielectric constant films,”” vol. 61, no. 2. *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 49, no. 3, pp. 521–524, Mar. 2007, pp. 183–186, 1988.
- [9] A. Franc and E. Pistono, “Characterization of Thin Dielectric Films up to Mm-Wave Frequencies Using Patterned Shielded Coplanar Waveguides,” *Microw. Wirel.*, vol. 22, no. 2, pp. 100–102, 2012.
- [10] A. M. Glazer, “Perovskites modern and ancient . By Roger H. Mitchell. Thunder Bay, Ontario: Almaz Press, 2002. Price USD 70.00. ISBN 0-9689411-0-9,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 36, no. 1, pp. 170–170, 2003.
- [11] “textos científicos.com,” *desarrollo temprano de materiales ferroelectricos*, 2014. [Online]. Available: <https://www.textoscientificos.com/fisica/materiales-ferroelectricos/desarrollo>.
- [12] K. C. J. Raju and K. Sudheendran, “Tunable materials and their microwave characterization,” *2008 Int. Conf. Recent Adv. Microw. Theory Appl. Microw. 2008*, pp. 378–381, 2008.
- [13] L. Ferroelectricidad and E. Titanato, “Materiales ferroelétricos.”
- [14] R. Ranjith *et al.*, *Dielectric Phase-Transition and Polarization Studies in Stepped and Compositionally Graded Lead Magnesium Niobate–Lead Titanate Relaxor Thin Films*, vol. 98. 2005.
- [15] J. F. Fernandez and P. D. Y. C. Moure, “Materiales cerámicos ferroelectricos y sus aplicaciones,” vol. 32, pp. 5–15, 1993.
- [16] S. B. Lang, *Sourcebook of pyroelectricity [by] Sidney B. Lang*. London, New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1974.
- [17] J. F. Fernandez and P. D. Y. C. Moure, “Materiales cerámicos ferroelectricos y sus aplicaciones,” vol. 32, pp. 5–15, 1993.

- [18] M. Ouaddari, S. Delprat, F. Vidal, M. Chaker, and K. Wu, "Microwave characterization of ferroelectric thin-film materials," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 53, no. 4 I, pp. 1390–1396, 2005.
- [19] X. Hao, "A review on the dielectric materials for high energy-storage application," *J. Adv. Dielectr.*, vol. 03, no. 01, p. 1330001, Jan. 2013.
- [20] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, "Phase-transition temperatures and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 54, no. 12, pp. 2493–2499, 2007.
- [21] X. Lu, J. Xu, L. Yang, C. Zhou, and Y. Zhao, "modified by La and Zr co-doping," *J Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 87–93, 2016.
- [22] C. Lichtensteiger *et al.*, *Ferroelectricity in ultrathin film capacitors*, no. 2012. 2012.
- [23] H. M. Wong, B. Luo, L. C. Ong, K. Yao, and Y. X. Guo, "Characterization of dielectric properties for PZN-PMN- PT ferroelectric thin films at microwave frequencies," *Asia-Pacific Microw. Conf. Proceedings, APMC*, vol. 1, pp. 579–582, 2006.
- [24] C. P. Wen, *Coplanar Waveguide: A Surface Strip Transmission Line Suitable for Nonreciprocal Gyromagnetic Device Applications*, vol. 17. 1970.
- [25] L. F. Chen *et al.*, *Microwave Electronics*. 2004.
- [26] IEEE, "No Title No Title_2015," no. c. pp. 1–4.
- [27] J. H. VAN SANTEN and G. H. JONKER, "Effect of Temperature on the Permittivity of Barium Titanate," *Nature*, vol. 159, p. 333, Mar. 1947.
- [28] R. Ueda, "On the Phase Transition of Barium Titanate (II)," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 3, no. 5–6, pp. 333–337, Sep. 1948.
- [29] H. F. Kay and P. Vousden, "XCV. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 40, no. 309, pp. 1019–1040, Oct. 1949.
- [30] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [31] U. Nacional and G. D. Belletti, "Modelado computacional de películas delgadas de óxidos ferroeléctricos : efectos de un gradiente de deformación y su interacción con nanocintas de grafeno."
- [32] J. Chakhalian *et al.*, "Asymmetric orbital-lattice interactions in ultrathin correlated oxide films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 11, pp. 2–5, 2011.
- [33] D. D. Fong *et al.*, "Ferroelectricity in ultrathin perovskite films," *Science (80-.)*, vol. 304, no. 5677, pp. 1650–1653, 2004.
- [34] M. P. Leret, "“Estudio de materiales cerámicos de alta constante dieléctrica basados en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,”" 2010.
- [35] P. C. Blanco and V. Fuertes, "Hablemos de Perovskitas," *Bitácoradigital*, vol. 1, no. 1, pp. 1–8, 2015.
- [36] O. Kotaro, Fujii . Yuichi, Esaki. Kazuki, "Structure Determination and Ion Diffusion Visualization by Neutron and Synchrotron X-ray Diffraction Toward Development of Fuel Cells, Sensors, and Electronic Materials," *Australian Nuclear Science and Technology Organization (ANSTO)*, 2014. .
- [37] R. R. O. Muller, "The Major Ternary Structural Families," *Clay Miner.*, vol. 40, no. 310, pp. 210–211, 1975.
- [38] C. Moure and O. Peña, "Recent advances in perovskites: Processing and properties," *Prog.*

- Solid State Chem.*, vol. 43, no. 4, pp. 123–148, 2015.
- [39] J. Calderon, “Permitividad,” p. 3, 2011.
- [40] “dielectric spectroscopy,” 2016. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/biochemistry-genetics-and-molecular-biology/dielectric-spectroscopy>.
- [41] “Edel Serafín Hernández Gómez,” 2014.
- [42] P. Para, P. D. E. Investigación, P. D. E. Red, and V. Hugo, “Instituto politécnico nacional,” pp. 1–5, 2017.
- [43] I. Rosu, “Microstrip, Stripline, and CPW Design,” p. 27, 2010.
- [44] J. I. Marulanda, R. A. A. Lima, M. C. R. Carvalho, A. F. L. Almeida, and A. B. S. Sombra, “Characterization of dielectric properties of screen-printed MgTiO₃,” *IEEE MTT-S Int. Microw. Optoelectron. Conf.*, pp. 211–214, 2009.
- [45] D. M. Pozar, *Microwave engineering*. Fourth edition. Hoboken, NJ : Wiley, [2012] ©2012.
- [46] E. Carlsson, S. Member, S. Gevorgian, and S. Member, “Conformal Mapping of the Field and Charge Distributions in Multilayered Substrate CPW ’ s,” vol. 47, no. 8, pp. 1544–1552, 1999.
- [47] I. Garro Llamas, “Líneas de transmisión para microondas en comunicaciones inalámbricas,” *Ingenierías*, vol. VII, no. 23, pp. 37–45, 2004.
- [48] R. N. Simons, *Coplanar Waveguide Circuits, Components, and Systems*, vol. 7. 2001.
- [49] J. B. Temes, *Circuitos de microondas con líneas de transmisión*, Primera Ed. Edicions UPC.
- [50] C. Selley, M. Science, W. D. Kingery, and R. W. Fairbridge, “Ancient Sedimentary Environments , Rich- Kingery , Ed ., American Ceramic Society ,” vol. 2, no. 2, 1985.
- [51] G. H. Haertling, “Ferroelectric Ceramics: History and Technology,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, 2004.
- [52] C. L. C. Eduardo, “Efectos ópticos especiales de los recubrimientos de dióxido de titanio sobre mica,” Universidad Nacional de Colombia Sede Medellin, 2009.
- [53] U. Selvaraj, A. V Prasadaraao, and S. Komarneni, “Sol-gel processing of oriented PbTiO₃ thin films with lead acetylacetonate as the lead precursor,” *Mater. Lett.*, vol. 20, no. 1, pp. 71–74, 1994.
- [54] M. Vehkamäki, T. Hatanpää, T. Hänninen, M. Ritala, and M. Leskelä, “Growth of SrTiO₃ and BaTiO₃ Thin Films by Atomic Layer Deposition,” vol. 2, no. 10, pp. 504–506, 1999.
- [55] H. H. (Hans H. Andersen and R. (Rainer) Behrisch, Eds., *Sputtering by particle bombardment / edited by R. Behrisch ; with contributions by H.H. Andersen ... [et al.]*. Berlin ; New York: Springer-Verlag, 1981.
- [56] J. Martín and M. de la T. Barbero, “Índice de Contenidos,” 2009.
- [57] P. J. Kelly and R. D. Arnell, “The influence of magnetron configuration on ion current density and deposition rate in a dual unbalanced magnetron sputtering system,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 108–109, pp. 317–322, 1998.
- [58] C. V Stimulated, A. Phys, Y. Lu, R. Ganguli, and C. A. Drewien, “Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol – gel dip-coating,” vol. 389, no. September, pp. 651–655, 1997.
- [59] R. Schwartz, T. Schneller, and R. Waser, “Chemical Solution Deposition of Electronic Oxide Films,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 7, pp. 433–461, 2004.
- [60] Y. Zhou *et al.*, “Tunable coplanar waveguide resonator with nanowires,” *Chinese Phys. B*, vol. 24, no. 4, 2015.
- [61] W. H. Gallo Castrillón, “Estado del Arte-Usos de la Glicerina Resultante como Subproducto

- del Biodiesel,” Universidad Nacional de Colombia Sede Medellin Facultad de Minas, 2011.
- [62] J. I. Marulanda, R. A. A. Lima, M. C. R. Carvalho, A. F. L. Almeida, and A. B. S. Sombra, “Characterization of dielectric properties of screen-printed MgTiO_3 ,” pp. 211–214.
 - [63] H. Nishikawa, A. Saito, A. Miyake, Y. Tashiro, and Y. Hashimoto, “Systematic Relationship between Sr Content and the Lattice Constants in Sr Substituted Hydroxyapatite Thin Films,” *J. Cryst. Process Technol.*, vol. 7, pp. 1–10, 2017.
 - [64] Sumio Sakka, “Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Volume I,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 16, pp. 6135–6135, 2005.
 - [65] R. Balachandran, H. K. Yow, M. Jayachandran, W. Y. W. Yusof, and V. Saaminathan, “Particle size analysis of Barium Titanate powder by slow-rate sol-gel process route,” *IEEE Int. Conf. Semicond. Electron. Proceedings, ICSE*, pp. 406–409, 2006.
 - [66] J. E. Elshof and D. H. A. Blank, “Effects of Reaction Medium on the Phase Synthesis and Particle Size Evolution of BaTiO_3 ,” vol. 3448, no. 27236, 2010.
 - [67] M. B. Gonza, A. Wu, and P. M. Vilarinho, “Influence of Solvents on the Microstructure and Dielectric Properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Films Prepared by a Diol-Based Sol - Gel Process,” vol. 81, no. 9, pp. 1737–1744, 2006.
 - [68] H. Wang, S. Nien, K. Lee, and M. Wu, “Improvement in crystallization and electrical properties of barium strontium titanate thin films by gold doping using metal-organic deposition method,” vol. 489, pp. 31–36, 2005.
 - [69] A. D. Carolina, “Síntesis de recubrimientos Híbridos Sol Gel $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Sobre Aleaciones de Magnesio Wexx para Aplicaciones a Elevada Temperatura,” Universidad Industrial de Santander UIS, 2015.
 - [70] L. Josue, “Síntesis y Caracterización de la Ferrita de Bismuto por Sol Gel,” 2014. [Online]. Available: <https://josueleon18.wordpress.com/page/5/>. [Accessed: 01-Apr-2019].
 - [71] S. Evolution, *Stress Evolution and Cracking in Sol - Gel-Derived Thin Films*. 2018.
 - [72] A. vega F. Leonardo, “Sintetizar y caracterizar de la resistencia a la corrosión de recubrimientos cerámicos de $(\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3)$ producidos mediante la técnica sol-gel y depositados sobre las aleaciones de acero inoxidable AISI 316L y de titanio Ti6Al4V,” 2017.
 - [73] A. Mazur-Nowacka, A. Szczurek, J. G. Chęćmanowski, and B. Szczygieł, “Corrosion resistance and bioactivity of $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ coatings deposited on 316L steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 350, 2018.
 - [74] “Wikipedia,” 2019. [Online]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Escalas_de_dureza. [Accessed: 16-Apr-2019].
 - [75] J. Augusto and J. Herrera, “Crecimiento y caracterización de Magnetron Sputtering Crecimiento y caracterización de sobre sustratos de SrTiO_3 por la Técnica Magnetron Sputtering,” 2013.
 - [76] S. Lahiry and A. Mansingh, “Dielectric properties of sol-gel derived barium strontium titanate thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 8, pp. 1656–1662, 2008.
 - [77] D. J. Kang, J. S. Kim, S. W. Jeong, Y. Roh, S. H. Jeong, and J. H. Boo, “Structural and electrical characteristics of R . F . magnetron sputtered ZnO films,” vol. 475, pp. 160–165, 2005.
 - [78] S. Yamamichi, H. Yabuta, T. Sakuma, and Y. Miyasaka, “(Ba+Sr)/Ti Ratio Dependence of the Dielectric Properties for Thin Films Prepared by Ion Beam Sputtering,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, pp. 1644–1646, 1994.

- [79] F. D., “Determinación del fenotipo sensible/resistente de aislamientos colombianos de *Plasmodium vivax* a medicamentos esquizotomicidas circulantes cloroquina, mefloquina, amodiaquina, quinina, artesunato y compuestos de origen natural Diciembre 2009 Diciembre 2012,” Universidad de Antioquia UDEA, 2010.
- [80] M. Ea, A. Sm, B. Yo, and K. Cd, “Journal of Material Sciences & Engineering Influence of Annealing Temperatures on the Structural , Morphological , Crystalline and Optical properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ Nanoparticles,” vol. 5, no. 5, pp. 3–8, 2016.
- [81] C. Gruesas and D. E. T. D. E. Barrio, “Instituto politécnico nacional,” 2015.
- [82] M. Science-poland, “Structural and electrical properties of barium titanate (BaTiO₃) thin films obtained by spray pyrolysis method,” vol. 33, no. 4, pp. 852–861, 2015.
- [83] R. H. Upadhyay, A. P. Argekar, and R. R. Deshmukh, “Characterization , dielectric and electrical behaviour of BaTiO₃ nanoparticles prepared via titanium (IV) triethanolaminato isopropoxide and hydrated barium hydroxide,” vol. 37, no. 3, pp. 481–489, 2014.
- [84] R. Marulanda, J I. Cremona, M. Santos, “Characterization Of SrTiO₃ Thin Films At Microwave Frequencies Using Coplanar Waveguide Linear Resonator Method,” *Microw. Opt. Technol.*, vol. 49, no. 3, pp. 645–647, 2010.
- [85] R. Thomas, V. K. Varadan, S. Komarneni, and D. C. Dube, “Diffuse phase transitions , electrical conduction , and low temperature dielectric properties of sol – gel derived ferroelectric barium titanate thin films Diffuse phase transitions , electrical conduction , and low temperature dielectric properties of so,” vol. 1480, 2001.
- [86] N. Korobova, S. Timoshenkov, E. Artemov, G. Kosolapova, and V. Petrova, “Preparation and some properties of pure and doped barium titanate thin films,” *2015 IEEE 35th Int. Conf. Electron. Nanotechnology, ELNANO 2015 - Conf. Proc.*, pp. 204–206, 2015.
- [87] B. Caroline, D. Averty, R. Seveno, and H. Gundel, “Influence of the morphology of Barium Strontium Titanate thin films on the ferroelectric and dielectric properties,” no. November 2014, 2010.
- [88] K. Nadaud *et al.*, “A new method of dielectric characterization in the microwave range for high-k ferroelectric thin films To cite this version : HAL Id : hal-00921681 A new method of dielectric characterization in the microwave range for high-k ferroelectric thin films,” 2015.
- [89] M. Campus, “Hydrothermal processing of barium strontium titanate sol-gel composite thin films,” vol. 1, 2020.
- [90] A. I. Journal *et al.*, “Microwave Characterization Of Hydrothermally Crystallized Barium Strontium Titanate Sol-Gel Composite Thin Films Using A Coplanar Waveguide Technique Microwave Characterization of Hydrothermally Crystallized Barium Strontium Titanate Sol-Gel Composite Thi,” vol. 4587, 2010.
- [91] N. V Gaponenko, M. V Rudenko, V. V Kolos, A. N. Petlitskii, and A. S. Turtsevich, “Thin-film capacitor based on the strontium titanate formed by the sol gel technique, 2015,” vol. 44, no. 6, pp. 476–480, 2015.
- [92] O. Okhay, A. Tkach, A. Wu, and P. M. Vilarinho, “Manipulation of dielectric permittivity of sol–gel SrTiO₃ films by deposition conditions,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 50, p. 505315, 2013.
- [93] S. Gholamrezaei, M. Salavati Niasari, M. Dadkhah, and B. Sarkhosh, “New modified sol–gel method for preparation SrTiO₃ nanostructures and their application in dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 1, pp. 118–125, 2016.
- [94] A. M. Youssef, H. K. Farag, A. El-Kheshen, and F. F. Hammad, “Synthesis of Nano-

- Structured Strontium Titanate by Sol-Gel and Solid State Routes,” *Silicon*, vol. 10, no. 3, pp. 1225–1230, 2018.
- [95] S. Gupta and R. S. Katiyar, “Temperature-dependent structural characterization of sol – gel deposited strontium titanate (SrTiO_3) thin films using Raman spectroscopy,” pp. 885–891, 2001.
- [96] A. Thakre and A. Kumar, “Unipolar resistive switching in sol-gel synthesized strontium titanate thin films,” *Vacuum*, vol. 151, pp. 182–184, 2018.
- [97] Z. Wang, J. K. Nelson, N. Koratkar, L. S. Schadler, H. Hillborg, and S. Zhao, “Dielectric properties of electrospun barium titanate fibers/graphene/ silicone rubber composites,” *Annu. Rep. - Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena, CEIDP*, pp. 640–643, 2011.
- [98] K. Suematsu, M. Arimura, N. Uchiyama, S. Saita, and T. Makino, “High-performance dielectric thin film nanocomposites of barium titanate and cyanoethyl pullulan: Controlling the barium titanate nanoparticle size using a sol-gel method,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 25, pp. 20807–20813, 2016.
- [99] N. J. Joshi, G. S. Grewal, V. Shrinet, T. P. Govindan, and A. Pratap, “Synthesis and dielectric behavior of nano-scale barium titanate,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, no. 1, pp. 83–90, 2012.
- [100] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, B. D. Stojanović, and B. Malič, “Barium titanate thick films prepared by screen printing technique,” *Process. Appl. Ceram.*, vol. 4, no. 2, pp. 53–58, 2010.
- [101] A. F. L. Almeida *et al.*, “Optical and electrical properties of barium titanate-hydroxyapatite composite screen-printed thick films,” *Solid State Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 267–278, 2004.
- [102] F. Fu, B. Shen, Z. Xu, and J. Zhai, “Electric properties of BaTiO_3 lead-free textured piezoelectric thick film by screen printing method,” *J. Electroceram.*, vol. 33, pp. 208–213, 2014.
- [103] J. Gerblinger, M. Hausner, and H. Meixner, “Electric and Kinetic Properties of Screen-Printed Strontium Titanate Films at High Temperatures,” vol. 56, no. 193047, pp. 1451–1456, 1995.
- [104] K. Li *et al.*, “Low temperature deposition of high performance lead strontium titanate thin films by in situ RF magnetron sputtering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 6, pp. 1682–1684, 2013.
- [105] N.-H. Cho, “Preparation of strontium titanate thin film on Si substrate by radio frequency magnetron sputtering,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 1, p. 87, 1992.
- [106] C. Milena, B. Hincapi, C. Milena, and B. Hincapi, “Crecimiento y Caracterizaci ´ on El ´ ectrice y Estructural de Pel ´ ıculas delgadas de Bi_2TiO_7 Producidas Mediante Magnetron Sputtering Crecimiento y Caracterizaci ´ on El ´ ectrice y Estructural de Pel ´ ıculas delgadas de Bi_2TiO_7 Producidas Median,” 2013.
- [107] Wikipedia, “Imagen de mapa de bits,” 2013. [Online]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Imagen_de_mapa_de_bits. [Accessed: 23-Mar-2019].
- [108] Wikipedia, “No Title.” [Online]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Agente_quelante. [Accessed: 01-Apr-2019].

Anexos

Tabla 1. Resumen de parámetros de preparación de películas delgadas

Ref:	Año	Método	Temperatura	Reactivos		Substratos /	Equipos
			Sinterización	Precursores	Solventes	Atmosfera	
[91]	2015	Sol-Gel / STO	750°C / 0.5 - 1 h	3p, 4p	1s, 2s, 3s, 8s		Horno Convencional
[92]	2013	Sol-Gel / STO	750-900°C / 1h	3p, 14p	5s, 10s, 22s	Silicona /Plata	Horno Convencional
[93]	2015	Sol-Gel / STO	1000°C / 1h	14p, 18p	3s, 10s, 15s		Evaporador. DSSC
[94]	2017	Sol-Gel / STO	1300°C / 10h	1p, 15p	6s, 16s		Molino Vibratorio, Horno P.
[95]	2001	Sol-Gel / STO	950°C / 2 h	3p, 4p	3s, 5s	Zafiro	Horno Convencional
[96]	2018	Sol-Gel / STO	650°C / 1h	3p, 4p	5s, 17s	ITO Vidrio	Horno Convencional
[97]	2011	Sol-Gel / BTO	500°C / 12h		25s	Fibras BTO	Horno Convencional
[65]	2006	Sol-Gel / BTO	300°C / 8h	4p, 5p	1s, 3s		Horno Convencional
[86]	2015	Sol-Gel / BTO	500-1000°C / 1h	4p, 25p	6s		Horno Convencional
[98]	2016	Sol-Gel / BTO	220°C / 1h	4p, 25p	19s		Horno Presurizado
[99]	2012	Sol-Gel / BTO	150°C / 2h	26p, 27p	6s, 26s	Atm Inerte	Horno Presurizado
[100]	2010	Screen Printing / BTO	850°C / 1h	28p, 29p	27s		Horno Convencional
[101]	2013	Screen Printing / BTO	850°C / 1h	31p	28s, 29s	Plata	Molino Vibratorio, Horno C.
[102]	2014	Screen Printing / BTO	1250°C / 2h	31p			Molino Vibratorio, Horno C.
[103]	1995	Screen Printing / STO	1000°C /0.5 h	32p			Horno Presurizado
[104]	2013	Magnetron Sputtering / STO	250-500°C	31p		30 mTorr	Horno Presurizado
[105]	1992	Magnetron Sputtering / STO	600°C / 3h	31p		6 mTorr Argon	Horno Presurizado

La tabla 1, corresponde a los artículos seleccionados entre un buen número de protocolos para la elaboración de materiales ferroeléctricos en base a Titanato de Bario, Titanato de Estroncio y sus posibles combinaciones. El criterio de selección estuvo centrado en la buena y completa descripción del método, cantidades químicas a utilizar para cada especie química a sintetizar, como también en los equipos y reactivos químicos necesarios para su obtención.